



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

70162296

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application: 2001年 7月10日

出願番号
Application Number: 特願2001-210037

[ST.10/C]: [JP2001-210037]

出願人
Applicant(s): キヤノン株式会社

2002年 3月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2002-3019188

【書類名】 特許願

【整理番号】 4508038

【提出日】 平成13年 7月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/06
G03G 9/097

【発明の名称】 新規なポリヒドロキシアルカノエートを含有する荷電制御剤、トナーバインダーならびにトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法および画像形成装置

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 今村 剛士

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 見目 敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 須川 悅子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 矢野 哲哉

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

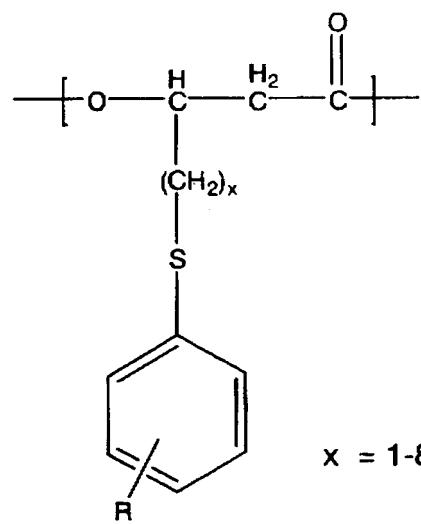
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なポリヒドロキシアルカノエートを含有する荷電制御剤、トナーバインダーならびにトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法および画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、
化学式(1)に示すユニットのうちの少なくとも1種類のユニットを有するポリ
ヒドロキシアルカノエートを含有してなることを特徴とする荷電制御剤。

【化1】



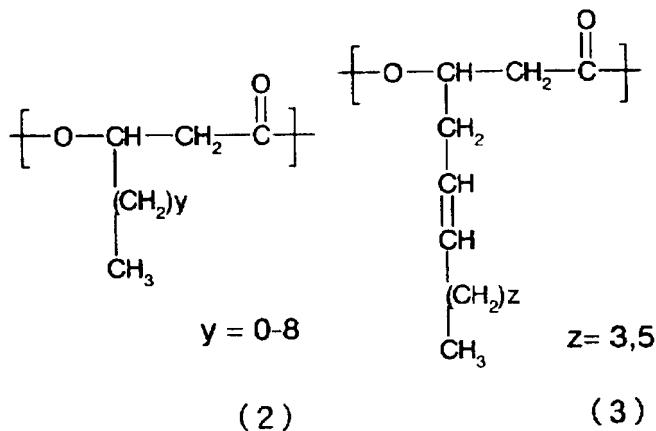
(但し、Rは「 COOR' (R' :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5)、 $\text{SO}_2\text{R}''$ (R'' :O H、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5)」から任意に選択される。)

また、xは化学式中に示した範囲内で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

【請求項2】

化学式(1)に示すユニット以外に、化学式(2)及び(3)に示すユニットをそれ
ぞれ独立に或いは両方含む請求項1に記載の荷電制御剤。

【化2】



(2)

(3)

(y及びzは(1)で示すユニットと独立して化学式中に示した範囲内で任意の一つ以上の整数値をとり得る。)

【請求項3】 前記粉粒体が静電荷像現像トナーである請求項1または2に記載の荷電制御剤。

【請求項4】 前記ポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量が、1,000から500,000の範囲である請求項1～3の何れかに記載の荷電制御剤。

【請求項5】 静電荷像現像トナーで用いられるトナーバインダーにおいて、請求項1～4の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とするトナーバインダー。

【請求項6】 静電荷像現像トナーにおいて、少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、請求項1～4の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項7】 外部より帶電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帶電を行なう工程と、帶電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、請求項1～4の何れかに記載の荷

電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 外部より帶電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帶電を行なう工程と、帶電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、請求項1～4の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする請求項7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 外部より帶電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帶電を行なう手段と、帶電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、

少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、請求項1～4の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項10】 外部より帶電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帶電を行なう手段と、帶電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写手段と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、

少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、請求項1～4の何れかに記載の荷電

制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする請求項9記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法等を利用した記録方法に用いられる荷電制御剤、トナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。特には、予め静電潜像担持体(以下、単に像担持体と呼ぶ)上にトナー像を形成後、被転写材上に転写させて画像を形成する、複写機、プリンター、ファックス等の電子写真、静電記録、静電印刷に用いられる荷電制御剤、トナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。更に詳しくは、人体/環境に対してより安全性の高い負帯電性の電荷制御剤、それを用いたトナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。

【0002】

【背景技術】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般的には、光導電性物質を利用し、種々の手段によって像担持体(感光体)上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像して可視像とし、必要に応じて紙等の被転写材にトナー像を転写した後、熱及び/または圧力等により被転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。電気的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。更には、磁性トナーと中心に磁極を配した回転現像スリーブを用いて、現像スリーブ上から感光体上へと磁性トナーを磁界にて飛翔させる方法も用いられている。

【0003】

静電潜像を現像する際に用いられる現像方式には、トナーとキャリアとからなる二成分系現像剤を使用する二成分現像方式と、キャリアを使用しないトナーのみからなる一成分系現像剤を用いる一成分現像方式とがある。

【0004】

ここで、一般にトナーと称される着色微粒子は、バインダー樹脂と着色材とを必須成分とし、その他必要に応じ磁性粉等から構成されている。トナーに電荷を付与する方法としては、荷電制御剤を用いることなくバインダー樹脂そのものの帶電特性を利用することもできるが、それでは帶電の経時安定性、耐湿性が劣り良好な画質を得ることが出来ない。従って通常トナーの電荷保持、荷電制御の目的で荷電制御剤が加えられる。

【0005】

今日、当該技術分野で知られている公知の荷電制御剤としては、例えば、負摩擦帶電性としては、アゾ染料金属錯体、芳香族ジカルボン酸の金属錯体、サリチル酸誘導体の金属錯体等がある。また、正荷電制御剤としてはニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、各種4級アンモニウム塩ジブチル錫オキサイド等の有機スズ化合物等が知られているが、これらを荷電制御剤として含有したトナーは、その組成によっては帶電性、経時安定性等トナーに要求される品質特性を必ずしも充分に満足させるものではない場合がある。

【0006】

例えば負荷電制御剤として知られるアゾ染料金属錯体を含有したトナーは、帶電量の高さについては一応の水準を有するものの、アゾ染料金属錯体は低分子の結晶であるため、組み合わせるバインダー樹脂の種類によっては分散性が劣る場合がある。その場合はバインダー樹脂中に負荷電制御剤が均一に分布せず、得られたトナーの帶電量分布も極めてシャープさに欠けるものであり、得られる画像は階調が低く画像形成能に劣るものである。更に、アゾ染料金属錯体は固有の色調をもつため、黒を中心とした限定された色相のトナーにのみ使用されているのが現状であり、カラートナーとして使用する場合には、色調に対する要求性の高い画像を得るために必要とされる着色剤の鮮明さを有しないという点が大きな課題である。

【0007】

また、無色に近い負荷電制御剤の例として芳香族ジカルボン酸の金属錯体が挙げられるが、やはり完全な無色ではないという点、及び低分子の結晶であるゆえ

の低分散性が問題となる場合がある。

【0008】

一方、正帯電制御剤として知られるニグロシン系染料や、トリフェニルメタン系染料は、それ自体着色しているため、黒を中心とした限定された色相のトナーにのみ使用されているのが現状であり、また、トナーの連続複写に対する経時安定性が良好でない場合がある。また、従来の4級アンモニウム塩は、トナー化した場合耐湿性が不十分である場合があり、その場合は経時安定性が劣り、繰り返し使用で良質な画像を与えない場合がある。

【0009】

また近年、環境保護の観点からも、廃棄物の削減と廃棄物の安全性の向上が世界的に問題視されている。このような問題は、電子写真の分野においても同様である。すなわち、イメージング装置の広い普及にともない、印刷された用紙、使用済みの廃トナー、複写紙の廃棄量が年ごとに増大しており、地球環境の保全の観点から、そのような廃棄物の安全性も重要な課題である。

【0010】

このような点を考慮して高分子系の荷電制御剤が検討されている。例えば、U S P 4480021、U S P 4442189、U S P 4925765、特開昭60-108861号公報、特開昭61-3149号公報、特開昭63-38958号公報、特開昭63-88564号公報などの化合物が挙げられる。更に、一般にトナーに負帯電性を発揮させる場合の高分子荷電制御剤としては、スチレン及び/または α -メチルスチレンと、スルホン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレートエステル或いアルキル(メタ)アクリレートアミドとの共重合体(特開平7-72658号公報、特開平8-179564号公報、特許2114410号公報、特許2623684号公報、特許2807795号公報)が用いられる例が多い。このような材料は、無色である点では有利であるが、目的とする帯電量を得るために大量の添加が必要となる。

【0011】

この様に、これらの化合物は荷電制御剤としての十分な性能を有しておらず、帯電量、帯電の立ち上がり特性、経時安定性、環境安定性等に課題がある。また機能面のみならず、人体および環境に与える影響を考えた場合、合成に用いる化

合物や有機溶媒についても、より安全な化合物、より安全かつ温和な合成プロセス、有機溶媒の使用量の低減等を実現可能な荷電制御剤が強く望まれる。

【0012】

環境保護の観点から、微生物等の作用により経時的に分解可能な樹脂、すなわち、生分解性の樹脂の開発が進められており、例えば、多くの微生物がポリエスチル構造を有する生分解性樹脂(ポリヒドロキシアルカノエート:以下 P H A と略記する)を生産し、菌体内に蓄積することが報告されている(「生分解性プラスチックハンドブック」、生分解性プラスチック研究会編、(株)エヌ・ティー・エス発行、P 178-197、1995)。このような P H A は、その生産に用いる微生物の種類や培地組成、培養条件等により、様々な組成や構造のものとなり得ることが知られており、これまで主に、物性の改良という観点から、産生される P H A の組成や構造の制御に関する研究がなされ、特に医用材料の分野ではすでにかなりの実績がある。農業の分野でも、マルチファイル、園芸資材等に、そして徐放性の農薬、肥料等に生分解性樹脂が用いられている。レジャー産業の分野でも、釣り糸、釣り用品、ゴルフ用品等に生分解性樹脂が用いられている。

【0013】

しかしながら、プラスチックとしての幅広い応用を考えた場合、物性的に未だ十分であるとは言えないのが現状である。P H A の利用範囲をさらに拡大していくためには、物性の改良をより幅広く検討していくことが重要であり、そのためにはさらに多様な構造のモノマーユニットを含む P H A の開発、探索が必須である。一方、置換基を側鎖に導入したタイプの P H A は、導入した置換基を所望とする特性等に応じて選択することで、導入した置換基の特性等に起因する、極めて有用な機能や特性を具備した「機能性ポリマー」としての展開も期待できる。すなわち、そのような機能性と生分解性とを両立可能であるような優れた P H A の開発、探索もまた重要な課題である。

【0014】

電子写真の分野においても、特にトナーの製造においてバインダー樹脂への生分解性樹脂の応用が提案されている。例えば、U S P 5004664 には生分解性樹脂、特にポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、これらの共重合体ある

いはブレンド体をその組成物としてなるトナーが開示されている。また、特開平6-289644号公報には、少なくともバインダー樹脂が、植物系ワックスと、生分解性樹脂(例えば、微生物生産のポリエステル、植物-または動物-由来の天然高分子材料等)とを含有し、前記植物系ワックスが、前記バインダー樹脂中に5~50質量%の量で添加されていることを特徴とする、特に熱ロール定着用の電子写真用トナーが開示されている。

【0015】

また、特開平7-120975号公報には、乳酸系樹脂をバインダー樹脂として含有することを特徴とする電子写真用トナーが開示されている。さらに、特開平9-274335号公報には、乳酸及び3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂及び着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。

【0016】

また、特開平8-262796号公報には、バインダー樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、前記バインダー樹脂が生分解性樹脂(例えば、脂肪族ポリエステル樹脂等)よりなり、そして前記着色剤が非水溶性色素よりなることを特徴とする電子写真用トナーが開示されている。さらに、特開平9-281746号公報には、ポリ乳酸を3官能以上の多価イソシアナートにより架橋して得られるウレタン化ポリエステル樹脂及び着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。

【0017】

以上説明した電子写真用トナーのいずれについても、そのバインダー樹脂として生分解性樹脂を使用しており、環境の保全等に寄与する効果があると理解される。

【0018】

しかしながら、荷電制御剤に生分解性樹脂を使用している例の報告は未だ知られておらず、環境の保全等への寄与についてはさらなる向上の余地がある。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記の課題を解決すべく、機能面においては環境の保全等への寄与がより高く、かつ高性能(高帶電量、帶電の立ち上がりが早い、経時安定性に優れる、環境安定性が高い)で分散性の改良された負帶電性の荷電制御剤、該荷電制御剤を含有してなるトナーバインダー、該荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナー、さらには該静電荷像現像トナーを用いた画像形成方法ならびに画像形成装置を提供するものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】

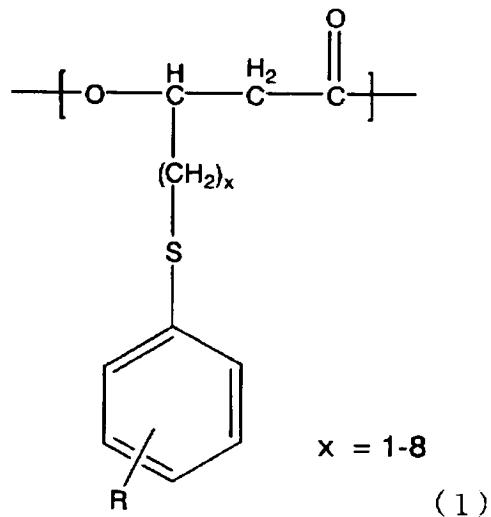
本発明者らは、環境の保全等への寄与が高く、かつ高性能である荷電制御剤を開発すべく銳意検討したところ本発明に到達した。

【0021】

即ち、本発明は、化学式(1)に示すユニットのうちの少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含有してなる荷電制御剤である。

【0022】

【化3】



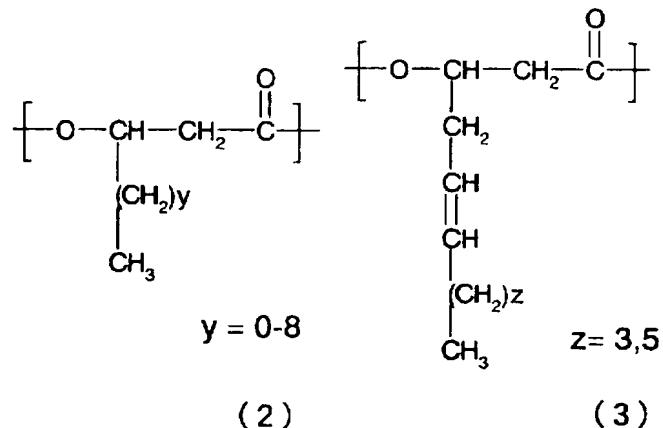
(但し、Rは「 COOR' ($\text{R}':\text{H, Na, K, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)、 $\text{SO}_2\text{R}''$ ($\text{R}'':\text{O H, ONa, OK, ハロゲン原子, OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$)」から任意に選択される。)

また、xは化学式中に示した範囲内で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

本発明の荷電制御剤中に含有されるポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(1)に示すユニット以外に、化学式(2)及び(3)に示すユニットをそれぞれ独立に或いは両方含んでいてもよい。

【0023】

【化4】



(2)

(3)

(y及びzは(1)で示すユニットと独立して化学式中に示した範囲内で任意の一つ以上の整数値をとり得る。)

本発明の荷電制御剤中に含有されるポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、1,000から500,000の範囲である。

【0024】

また本発明は、上記のポリヒドロキシアルカノエートを有する荷電制御剤を含有してなるトナーバインダーである。

【0025】

更に本発明は、少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、上記のポリヒドロキシアルカノエートを有する荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーである。

【0026】

更に本発明は、外部より帶電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帶電を行なう工程と、帶電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷

像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法において、少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、上記のポリヒドロキシアルカノエートを有する荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法である。

【0027】

本発明の画像形成方法における、「静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程」は、「静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する」第1の転写工程と、「該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する」第2の転写工程を含んでいても良い。

【0028】

また更に本発明は、外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する加熱定着手段とを有する画像形成装置において、少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、上記のポリヒドロキシアルカノエートを有する荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置である。

【0029】

本発明の画像形成装置における、「静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段」は、「静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する」第1の転写手段と、「該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する」第2の転写手段を含んでいても良い。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明者らは上記目的を達成すべく銳意検討を行なった結果、上記のポリヒドロキシア

ルカノエートが荷電制御剤としてきわめて優れた特性を有し、かつ、人体や環境に対する安全性が高いことを見出し、さらには、該荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを一定の現像システムを有する画像形成装置に使用した場合に著しい効果があることを見出し本発明が完成した。

【0031】

即ち、本発明は上記のポリヒドロキシアルカノエートを含有してなる荷電制御剤であり、更には該荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像用トナーである。更には上記の静電荷像現像用トナーを、外部より帶電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を均一に帶電させる帶電工程と、静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体を介して、または、介さずに被転写材へ転写する転写工程と、被転写材上のトナー像を熱によって定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法であり、また該方法の各工程に対応する各手段、すなわち帶電手段、現像手段、転写手段、加熱定着手段を有する画像形成装置である。

【0032】

ここで、本発明で使用するポリヒドロキシアルカノエートは生分解性樹脂としての基本骨格を有しており、それゆえ、従来のプラスチックと同様、溶融加工等により各種製品の生産に利用することができるとともに、石油由来の合成高分子とは異なり、生物により分解され、自然界の物質循環に取り込まれるという際立った特性を有している。そのため、燃焼処理を行なう必要もなく、大気汚染や地球温暖化を防止するという観点でも有効な材料であり、環境保全を可能とするプラスチックとして利用することができる。

【0033】

本発明の静電荷像現像用トナーに使用する、帶電制御剤として好適なポリヒドロキシアルカノエートについて具体的に説明する。

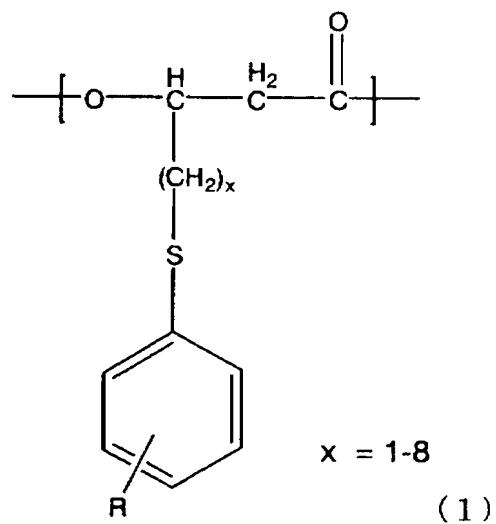
【0034】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートは、3-ヒドロキシアルカノエートをモノマー単位とするポリエステル樹脂であって、化学式(1)に示すユニットのうちの少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカ

ノエートである。更に、化学式(1)に示すユニット以外に、直鎖の3-ヒドロキシアルカノエート及び側鎖に不飽和結合を含んだ3-ヒドロキシアルケノエートを同時に或いは独立して含んでいても良い。

【0035】

【化5】



(但し、Rは「 COOR' (R' :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5)、 $\text{SO}_2\text{R}''$ (R'' :O H、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5)」から任意に選択される。)

また、xは化学式中に示した範囲内で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

ここで、このような化合物を微生物により生産する工程を含んだ方法で製造した場合、上記ポリヒドロキシアルカノエートはR体のみからなるアイソタクチックなポリマーであるが、物性/機能の両面において本発明の目的を達成しうるならば、特にアイソタクチックなポリマーである必要はなく、アタクチックなポリマーについても利用することが可能である。また、ラクトン化合物の開環重合などを利用した化学合成を工程に含んだ方法によって上記ポリヒドロキシアルカノエートを得ることも可能である。

【0036】

以下に本発明で使用するポリヒドロキシアルカノエートの製造方法例について

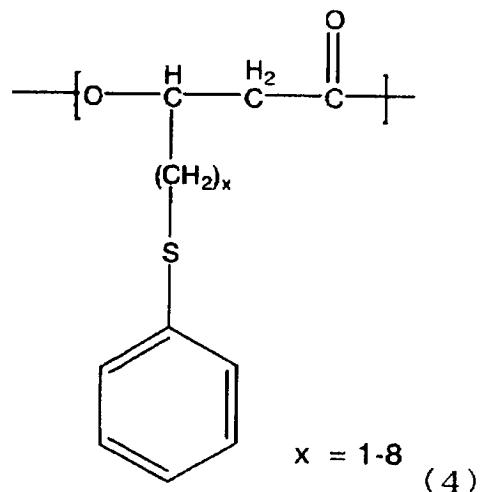
述べる。

【0037】

まず、化学式(1)に示すユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートの中でも特に、化学式(5)に示す3-ヒドロキシ-[(4-スルホフェニル)スルファンイル]アルカン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(4)で示される3-ヒドロキシ-(フェニルスルファンイル)アルカン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートをクロロ硫酸によりスルホン化する工程を有する方法で得ることが可能である。

【0038】

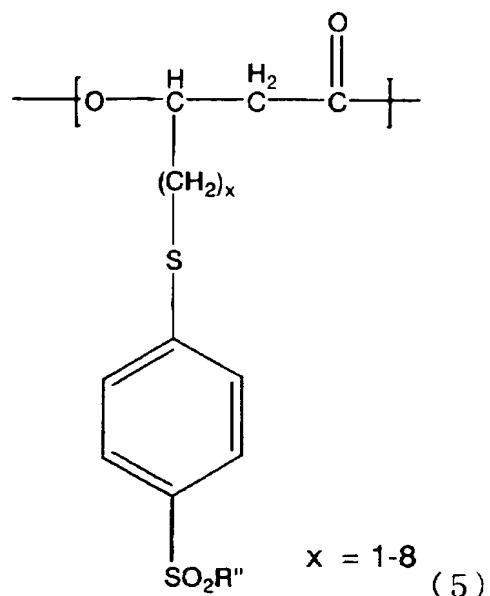
【化6】



(x は化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

【0039】

【比7】



(但し、R''は「OH、ONa、OK」から任意に選択される。)

また、xは化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

具体的には、化学式(4)で示される3-ヒドロキシ-(フェニルスルファニル)アルカン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートをクロロホルム等の溶媒に溶解し、氷冷中でクロロ硫酸を滴下することにより3-ヒドロキシ-(フェニルスルファニル)アルカン酸ユニットの芳香環4位(パラ位)を選択的にスルホン化することができる。更に反応が進めば、2位或いは6位(オルト位)にもスルホン基が導入される可能性がある。

【0040】

クロロ硫酸の滴下量としては、ポリマー1gあたり0.5mLから5mL程度が好ましい。反応温度は、前記したように-20から20°C程度で行なうことが好ましく、-10から10°C程度で行なうことがより好ましい。

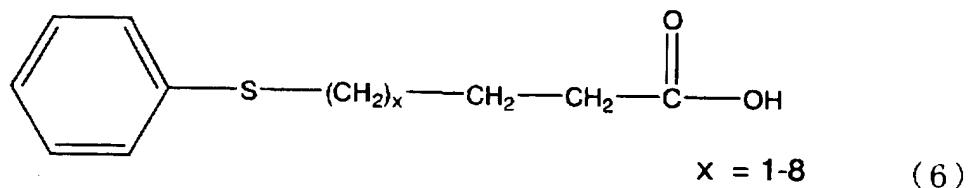
【0041】

この場合、化学式(5)で示される3-ヒドロキシ-(フェニルスルファニル)アルカン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(6)で示される(フェニルスルファニル)アルカン酸の少なくとも一種類以上を含む培地

中で、後述する特定の微生物を培養する工程を含む方法で製造することも可能である。

【0042】

【化8】

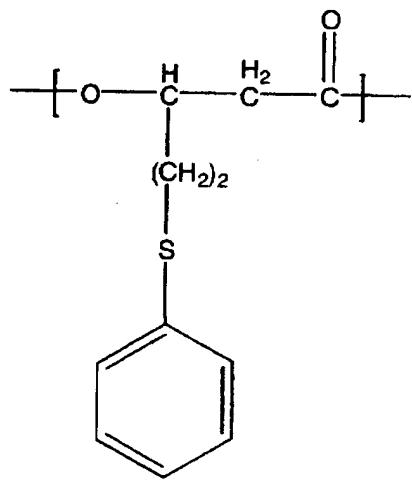


(x は化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

この方法により、例えば化学式(7)で示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートから、化学式(8)に示す、3-ヒドロキシ-5-[(4-スルホフェニル)スルファニル]吉草酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造することが可能である。

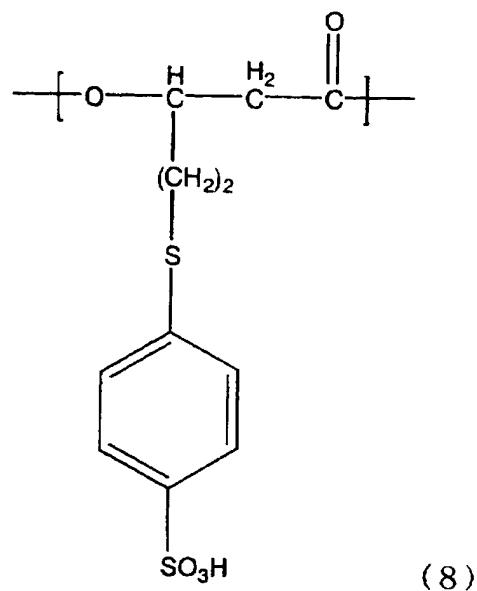
【0043】

【化9】



【0044】

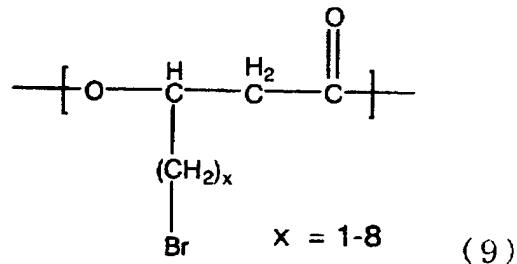
【化10】



また、化学式(1)に示すユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法としては、化学式(9)で示される、3-ヒドロキシ- ω -ブロモアルカン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(10)で示される、置換ベンゼンチオールを反応させる方法がある。

【0045】

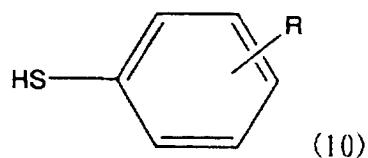
【化11】



(x は化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

【0046】

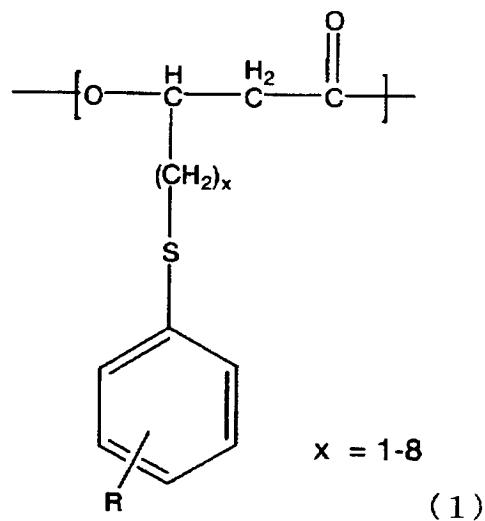
【化12】



(但し、Rは「COOR'(R':H、Na、K、CH₃、C₂H₅)、SO₂R''(R'':O H、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅)」から任意に選択される。)

【0047】

【化13】



(但し、Rは「COOR'(R':H、Na、K、CH₃、C₂H₅)、SO₂R''(R'':O H、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅)」から任意に選択される。)

また、xは化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

反応は塩基性の条件下で行なうことが好ましく、より詳細には、化学式(9)で示される、3-ヒドロキシ- ω -ブロモアルカン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートの溶液をアセトンに溶解し、炭酸カリウムの存在下、よ

り好ましくは更にヨウ化ナトリウムの共存下で化学式(10)で示される、置換ベンゼンチオールを反応させる方法、或いは3-ヒドロキシ- ω -ブロモアルカン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートの溶液をジメチルホルムアミド(以下DMFと略す場合もある)に溶解し、ジエチルアミンの存在下で置換ベンゼンチオールを反応させる方法がある。

【0048】

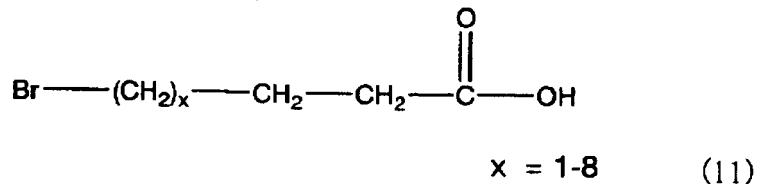
反応させる置換ベンゼンチオールの量は3-ヒドロキシ- ω -ブロモアルカン酸ユニットと等モル量から2倍モル量相当が適当である。反応温度は15°Cから30°C程度が好ましい。

【0049】

この場合、化学式(9)で示される、3-ヒドロキシ- ω -ブロモアルカン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(11)で示される ω -ブロモアルカン酸の少なくとも一種類以上を含む培地中で後述する特定の微生物を培養する工程を含む方法で製造することも可能である。

【0050】

【化14】



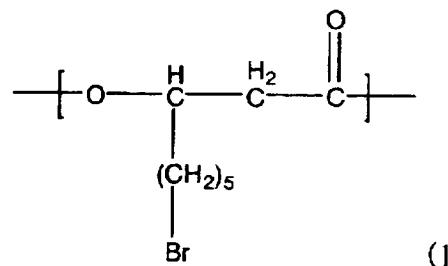
(x は化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

この様な方法により、例えば化学式(12)で示される、3-ヒドロキシ-8-ブロモオクタン酸ユニット、化学式(13)で示される、3-ヒドロキシ-6-ブロモヘキサン酸ユニットの少なくとも一方を含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(14)で示される、4-メルカプト安息香酸から、化学式(15)に示す、3-ヒドロキシ-8-[(4-カルボキシフェニル)スルファニル]オクタン酸ユニット、化学式(16)に示す、3-ヒドロキシ-6-[(4-カルボキシフェニル)スルファニル]ヘキサン酸ユニットの少なくとも一方を分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートを

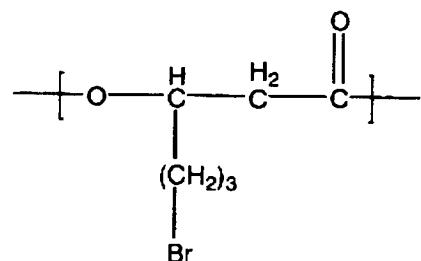
製造することが可能である。

【0051】

【化15】



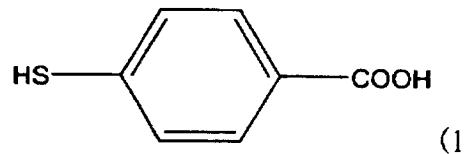
(12)



(13)

【0052】

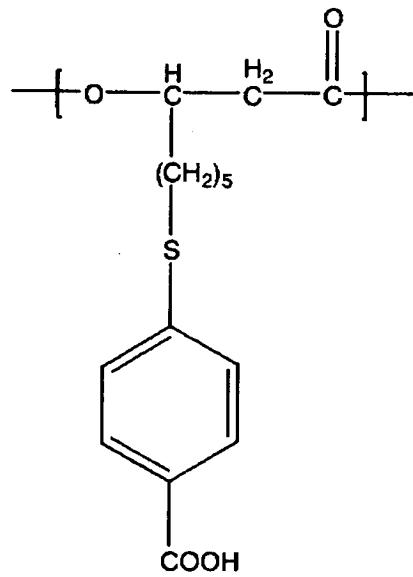
【化16】



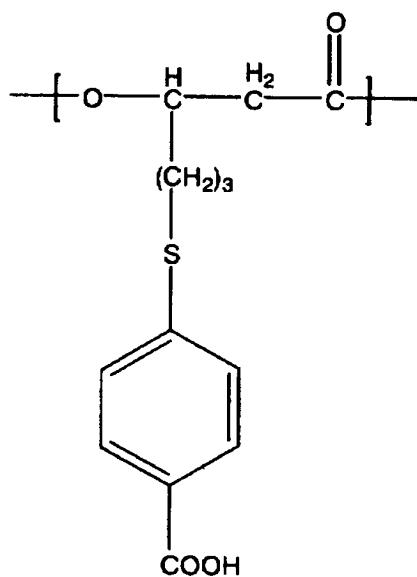
(14)

【0053】

【化17】



(15)



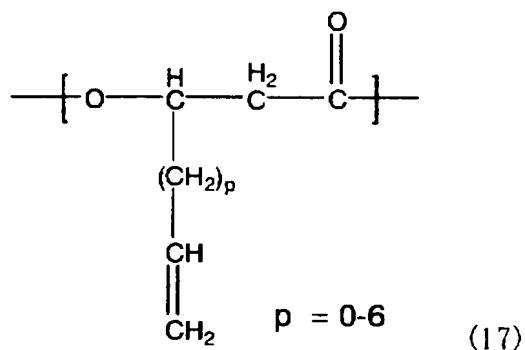
(16)

また、化学式(1)に示すユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエー

トの中でも特に、化学式(18)に示すユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートを製造する別 の方法としては、化学式(17)で示される、3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(10)で示される、置換ベンゼンチオールを反応させる方法がある。

【0054】

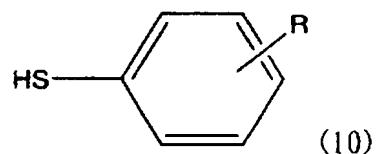
【化18】



(p は化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

【0055】

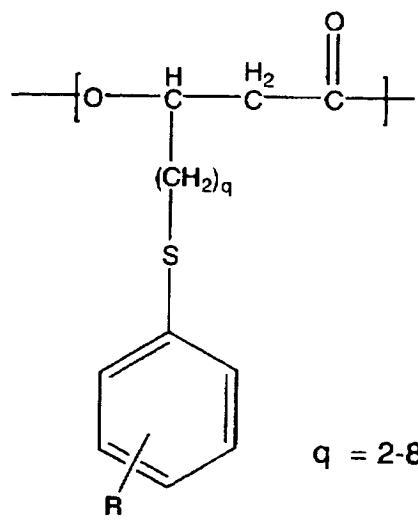
【化19】



(但し、Rは「COOR'(R':H、Na、K、CH₃、C₂H₅)、SO₂R''(R'':O H、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅)」から任意に選択される。)

【0056】

【化20】



(但し、Rは「 COOR' ($\text{R}':\text{H, Na, K, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)、 $\text{SO}_2\text{R}''$ ($\text{R}'':\text{O H, ONa, OK, ハロゲン原子, OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$)」から任意に選択される。)

また、qは化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

反応の進行には、過酸化ジアシル化合物のような遊離基重合開始剤が必要であり、より詳細には、化学式(17)で示される、3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートをクロロホルム等の溶媒に溶解し、過酸化ベンゾイル(以下BPOと略す場合もある)の存在下で化学式(10)で示される、置換ベンゼンチオールを反応させる方法がある。

【0057】

反応させる置換ベンゼンチオールの量は3-ヒドロキシ- ω -プロモアルカン酸ユニットと等モル量から2倍モル量相当が適当である。反応温度は溶媒が還流される温度、例えばクロロホルムの場合では70°C程度が好ましい。

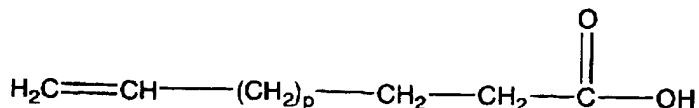
【0058】

この場合、化学式(17)で示される、3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(19)で示される ω -アルケン酸の少なくとも一種類以上を含む培地中で、後述する特定の微生物を培養す

る工程を含む方法で製造することも可能である。

【0059】

【化21】



$p = 0-6$ (19)

(p は化学式中に示した範囲で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

本発明の方法のうち、微生物により生産する工程を含んだ方法で製造する場合に用いる微生物は、化学式(6)、(11)、及び(19)で示される置換アルカン酸或いはアルケン酸を含む培地中で、該微生物を培養することにより生産されるポリヒドロキシアルカノエートが、本発明で使用するポリヒドロキシアルカノエートの前駆体となるポリヒドロキシアルカノエート(化学式(4)、(9)、及び(17)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート)を生産するような微生物であれば如何なるものであってもよいが、その一例としては、シードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物が挙げられる。さらに詳しくは、微生物がシードモナス・チコリアイ YN2株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シードモナス・チコリアイ H45株(*Pseudomonas cichorii* H45; FERM BP-7374)、シードモナス・ジェッセニイ P161株(*Pseudomonas jessenii* P161; FERM BP-7376)、シードモナス・プチダ P91株(*Pseudomonas putida* P91; FERM BP-7373)が挙げられる。これら4種の微生物は経済産業省 産業技術総合研究所(旧 通商産業省 工業技術院)生命工学工業技術研究所に寄託されており、特願平11-371863号に記載されている微生物である。なお、本発明で用いる微生物を培養する際の無機塩培地はリン源、窒素源を含んだものであれば如何なる培地でも良いが、本発明の実施例中では以下の組成を有するM9培地を用い、本M9培地に微生物の増殖及びポリヒドロキシアルカノエートの蓄積を促進するような適当な基質を加えた培地中で培養を行なった。

【0060】

本発明の一方法に用いた無機塩培地(M9培地)の組成を以下に示す。

【0061】

[M9培地]

N a ₂ H P O ₄	6.2g
K H ₂ P O ₄	3.0g
N aC l	0.5g
N H ₄ C l	1.0g

(溶液1リットル中、pH 7.0)

更に、良好な増殖及びポリヒドロキシアルカノエートの生産のためには、上記の無機塩培地に以下に示す微量成分溶液を0.3%(v/v)程度添加する必要がある。

【0062】

[微量成分溶液]

ニトリロ三酢酸: 1.5g ; Mg S O₄: 3.0g ;
 Mn S O₄: 0.5g ; NaC l: 1.0g ; Fe S O₄: 0.1g ;
 CaC l₂: 0.1g ; CoC l₂: 0.1g ; Zn S O₄: 0.1g ;
 Cu S O₄: 0.1g ; AlK(S O₄)₂: 0.1g ;
 H₃B O₃: 0.1g ; Na₂MoO₄: 0.1g ; NiC l₂: 0.1g

(溶液1リットル中)

本発明において、上記のように培養された微生物細胞から目的のP H Aを分離する方法としては、通常行なわれている方法を適用することができる。例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトンなどの有機溶媒による抽出が最も簡便ではあるが、それ以外にジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルが用いられる場合もある。また、有機溶媒が使用しにくい環境中においては、S D S等の界面活性剤による処理、リゾチーム等の酵素による処理、E D T A等の薬剤による処理によって、或いは超音波破碎法、ホモジナイザー法、圧力破碎法、ビ

ーズ衝撃法、摩碎法、擂潰法、凍結融解法のいずれかの方法を用いて微生物細胞を物理的に破碎することによって、PHA以外の菌体成分を除去して、PHAを回収する方法を用いることもできる。

【0063】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートの構造で重要なことは、化学式(1)に示すモノマーユニットのように側鎖にフェニルスルファニル構造を有し、芳香環部分にスルホン酸或いはその誘導体、カルボン酸或いはその誘導体が置換された構造を有していることである。これらアニオン性或いは電子吸引性の官能基を有するユニットが、負帯電性をさらに向上させるためには好ましく、実際、本発明の荷電制御剤は優れた負帯電性を有するものである。

【0064】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートはバインダー樹脂に対する相溶性が良好であり、特にポリエステル系のバインダー樹脂に対する相溶性がきわめて良好である。本発明のポリヒドロキシアルカノエートを含有せしめたトナーは比帶電量が高く、その経時安定性も良好であることから、トナーを長時間保存しても静電記録の画像形成において安定して鮮明な画像を与え、また、無色の負の帯電性能をもつため、黒色の負帯電トナーおよびカラートナー何れについても製出することが出来る。

【0065】

さらに、本発明のポリヒドロキシアルカノエートを構成するモノマーユニットの種類/組成比を適宜選択することにより、幅広い相溶性の制御が可能である。ここで、荷電制御剤がトナーバインダー中でミクロ相分離構造をとるよう樹脂組成を選択すると、トナーの電気的連続性が生じないため安定に電価を保持することが可能となる。また、本発明のポリヒドロキシアルカノエートは重金属を含まないため、懸濁重合法や乳化重合法でトナーを作成する際には、含金属の荷電制御剤で見られるような重金属による重合禁止作用がないので、安定してトナーを製出することが出来る。

【0066】

<PHAのトナーへの添加>

本発明において、上記した化合物をトナーに含有させる方法としては、トナーに内添する方法とトナーに外添する方法がある。内添する場合の添加量は、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合として、通常 0.1～50質量%、好ましくは 0.3～30質量%、さらに好ましくは 0.5～20質量%の範囲で使用するのがより好ましい。0.1質量%よりも少ないと、トナーの帶電性における改良の度合いが顕著にみられず好ましくない。一方、50質量%を超えると、経済的な観点から好ましくない。また、外添する場合には、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合は 0.01～5 質量%とすることが好ましく、特に、メカノケミカル的にトナー表面に固着させるのが好ましい。更に、本発明のポリヒドロキシアルカノエートは、公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。

【0067】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、通常 1,000～500,000 であり、好ましくは 1,000～300,000 である。1,000 未満ではトナーバインダーに完全相溶し不連続なドメインを形成しにくくなるために帶電量不足となるとともに、トナーの流動性に悪影響を与える。また、500,000 を超えるとトナー中に分散させるのが困難となる。

【0068】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの分子量は、G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。具体的なG P Cの測定方法としては、予め上記ポリヒドロキシアルカノエートを 0.1質量% LiBr含有ジメチルホルムアミド(D M F)に溶解し多サンプルを同様の移動相で測定し、標準ポリスチレン樹脂の検量線から分子量分布を求めた。

【0069】

また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比率(M_w/M_n)が、1～10 の範囲内にある上記ポリヒドロキシアルカノエートを使用することが好ましい。

【0070】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートは、20～150℃、特に40～150℃の融点を持つか、または融点は持たないが 20～150℃、特に 40～150

°Cのガラス転移点を持つことが好ましい。上記融点が20°C未満または融点を持たずガラス転移点が20°C未満の場合は、トナーの流動性や、保存性に悪影響を与える。また、融点が150°Cを超えるかまたは融点を持たずガラス転移点が150°Cを超える場合は、荷電制御剤をトナー中に混練することが困難になり、帶電量分布が広くなりやすい。

【0071】

この場合における融点T_mおよびガラス転移点T_gの測定には、例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行なえばよい。

【0072】

本発明のトナーバインダーおよび静電荷像現像トナーにおいて、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合は、通常0.1~50質量%、好ましくは0.3~30質量%、さらに好ましくは0.5~20質量%である。本発明の静電荷像現像トナーの組成比は、トナー質量に基づき、通常、前記荷電制御剤が0.1~50質量%、トナーバインダーが20~95質量%、着色材料が0~15質量%であり、必要により磁性粉(鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)を着色材料としての機能を兼ねて60質量%以下含有していてもよい。さらに種々の添加剤(滑剤(ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど)および他の荷電制御剤(含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩など)など)を含有させることができる。また、トナーの流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末等を用いることもできる。これら添加剤の量はトナー質量に基づき通常10質量%以下である。

【0073】

本発明のトナーにおいては、トナーバインダーの少なくとも一部が連続相を形成しており、荷電制御剤の少なくとも一部が不連続なドメインを形成していることが好ましい。不連続なドメインを形成せずにトナーバインダー中に荷電制御剤が完全相溶する場合と比較して、添加した荷電制御剤がトナー表面に露出しやすくなり、少量の添加で効果を発現する。また、該ドメインの分散粒径は、好まし

くは $0.01\sim4\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\sim2\mu\text{m}$ である。 $4\mu\text{m}$ を超えると分散性が不充分であり、帶電量分布が広くなるとともに、トナーの透明性が悪くなる問題が生じる。また、分散粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、不連続なドメインを形成せずにトナーバインダー中に完全相溶する場合と同様であり、多量の荷電制御剤の添加が必要となる。前記荷電制御剤の少なくとも一部が不連続なドメインを形成していること、およびその分散粒径は、透過型電子顕微鏡などでトナーの切片を観察することで確認できる。界面を明瞭に観察するために、四酸化ルテニウム、四酸化オスニウムなどでトナー切片を染色した後に電子顕微鏡観察をすることも有効である。

【0074】

また、本発明のポリヒドロキシアルカノエートが形成する不連続なドメインの粒径を小さくする目的で、本発明のポリヒドロキシアルカノエートに対して相溶性を有しかつトナーバインダーに対しても相溶性を有する重合体を相溶化剤として含有させることもできる。相溶化剤としては、本発明のポリヒドロキシアルカノエートの構成単量体と実質的に同じ構造を有する単量体を 50モル%以上含有する重合体鎖と、トナーバインダーの構成単量体と実質的に同じ構造を有する単量体を 50モル%以上含有する重合体鎖がグラフト状またはブロック状に結合した重合体などが挙げられる。相溶化剤の使用量は本発明のポリヒドロキシアルカノエートに対して、通常 30質量%以下であり、好ましくは 1~10質量%である。

【0075】

＜他の構成材料＞

以下、本発明の静電荷像現像用トナーを構成するその他の構成材料について説明する。

【0076】

(バインダー樹脂)

先ず、バインダー樹脂としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用することができ、特に限定されない。また、本発明の荷電制御剤は、トナーとする前にバインダー樹脂とあらかじめ混合し、荷電制御

能をもつ本発明のトナーバインダー組成物として用いることができる。例えば、バインダー樹脂としては、スチレン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマーなどが挙げられ、単独または混合して使用することができる。

【0077】

スチレン系ポリマーとしては、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体およびこれらと共に重合可能な他の単量体の共重合体、スチレンとジエン系単量体(ブタジエン、イソブレンなど)との共重合体およびこれらと共に重合可能な他の単量体の共重合体などが挙げられる。ポリエステル系ポリマーとしては芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物との重縮合物などが挙げられる。エポキシ系ポリマーとしては芳香族ジオールとエピクロルヒドリンとの反応物およびこれの変性物などが挙げられる。ポリオレフィン系ポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらと他の共重合可能な単量体との共重合体鎖などが挙げられる。ポリウレタン系ポリマーとしては芳香族ジイソシアネートと芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物との重付加物などが挙げられる。

【0078】

本発明において用いられるバインダー樹脂の具体例としては、以下に挙げる重合性単量体の重合体、または、これらの混合物、或いは、以下に挙げる重合性単量体を2種類以上使用して得られる共重合生成物が挙げられる。このようなものとしては、具体的には、例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、或いはスチレン-メタクリル酸系共重合体などのスチレン系ポリマー、さらにはポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマー等が挙げられ、好ましく使用できる。

【0079】

重合性単量体の具体例としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、 p -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルス

チレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体；前述の α , β -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類；マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチル、フタル酸、コハク酸、テレフタル酸などのジカルボン酸類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等のポリオール化合物；p-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類；エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタン、モノエタノールアミン

等のアミン類；ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。

【0080】

(架橋剤)

本発明において使用するバインダー樹脂を形成する場合、必要に応じて下記に挙げるような架橋剤を用いることもできる。例えば、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの等が挙げられる。

【0081】

2官能以上の多官能の架橋剤としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。

【0082】

(重合開始剤)

また、本発明において使用するバインダー樹脂を形成する場合には、下記に挙げるような重合開始剤を必要に応じて用いることができる。例えば、t-ブチルパ

一オキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパーピバレート、t-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバロニトリル)、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バリレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-t-ブチルパーオキシ α -メチルサクシネット、ジ-t-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼラート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(t-ブチルパーオキシカーボネット)、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(t-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられる。これらが単独或いは併用して使用できる。その使用量はモノマー100質量部に対し、0.05質量部以上(好ましくは0.1~15質量部)の濃度で用いられる。

【0083】

(他の生分解性プラスチック)

さらに本発明においては、生分解性プラスチックについても好ましく使用できる。生分解性プラスチックとしては、「エコスター」「エコスター-plus」(萩原工業)「バイオポール」(アイ・シー・アイ・ジャパン)「アジコート」(味の素)「プラクセル」「ポリカプロラクトン」(ダイセル化学)「ショーレックス」「

「ビオノーレ」(昭和電工)「ラクティ」(島津製作所)「レイシア」(三井化学)等が挙げられる。

【0084】

これらのバインダー樹脂と本発明の荷電制御剤の組合せは、バインダー樹脂の高分子の構造と荷電制御剤のポリマー鎖の高分子構造とができるだけ類似していることが好ましい。バインダー樹脂の高分子構造と荷電制御剤のポリマー鎖の高分子構造が大きく異なるとバインダー樹脂中への荷電制御剤の分散が不十分になりやすい。

【0085】

本発明の荷電制御剤をバインダー樹脂に内添する質量割合は、通常 0.1~50質量%、好ましくは 0.3~30質量%、さらに好ましくは、0.5~20質量%である。ここで、内添する荷電制御剤の質量割合が 0.1質量%未満であると、帯電量が低く、50質量%を超えるとトナーの帯電安定性が悪くなる。

【0086】

<着色剤>

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色剤としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用でき、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、その他あらゆる顔料及び/または染料を用いることができる。

【0087】

例えば、本発明の静電荷像現像用トナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、着色剤としては、例えば、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モーダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モーダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローN C G、タート

ラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジG T R、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4 R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3 B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーB C、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等を使用することができる。

【0088】

また、本発明の静電荷像現像用トナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として次の様なものを使用することができる。例えば、マゼンタ色トナー用の着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

【0089】

本発明においては、上記に挙げた顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料とを併用して、その鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。その場合に使用し得るマゼンタ用染料としては、C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I.ディスパースバイオレット1等の油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28等の塩基性染料が挙げられる。

【0090】

その他の着色顔料としては、シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブ

ルー2、3、15、16、17、C.I.バットブルー6、C.I.アシッドブルー45、または、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0091】

イエロー用着色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、C.I.バットイエロー1、3、20等が挙げられる。

【0092】

上記したような染料及び顔料は、単独で使用してもよく、さもなければ、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。なお、環境保全や人体に対する安全性などを考慮した場合には、各種の食用色素を好適に使用できる。上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することが可能である。通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、これらの着色剤は、通常、バインダー樹脂100質量部に対して、0.1～60質量部好ましくは0.5～20質量部程度の割合で使用される。

【0093】

<トナーの他の成分>

本発明の静電荷像現像用トナー中には、上記したバインダー樹脂及び着色剤成分の他に、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で(バインダー樹脂成分の含有量より少ない割合で)以下の化合物を含有させてもよい。例えば、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンの如き脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、及び、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等である。これらの中でも好ましく用いられるワックス類としては、具体的には、低分子量ポリプロピレン及びこの副生成物、低分子量ポリエステル及びエステル系ワックス、脂肪族の誘導体が挙げられる。これらのワックスから、種々の方法によりワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また、分

別後に酸価やブロック共重合、グラフト変性を行なってもよい。

【0094】

特に、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、上記したようなワックス成分を含み、しかも透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてトナーの断層観察を行なった場合に、これらのワックス成分が、バインダー樹脂中に実質的に球状及び/または紡錘形の島状に分散されている場合に優れた特性のトナーとなる。

【0095】

〈トナーの作成方法〉

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーを作製する具体的な方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができる。本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば、下記の工程によってトナーを得る、所謂粉碎法によって作製できる。即ち、具体的には、上記ポリヒドロキシアルカノエートと、バインダー樹脂等の樹脂類、その他、必要に応じて添加されるワックスを、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて添加される金属化合物等の添加剤を分散または溶解せしめ、冷却固化後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行なって所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0096】

また、バインダー樹脂と上記ポリヒドロキシアルカノエートを溶剤(トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、エチレンジクロライドなどのハロゲン化物、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンおよびジメチルホルムアミドなどのアミドなど)を用い、溶液混合し、攪拌処理後、水中に投じて再沈澱せしめ、濾過、乾燥後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行なって所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることもできる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0097】

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、下記のような所謂重合法によって作製することもできる。即ち、この場合には、上記ポリヒドロキシアルカノエートと、重合性单量体、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて、架橋剤、重合開始剤、ワックス、その他の添加剤等の材料を混合分散し、界面活性剤等の存在下、水系分散媒体中で懸濁重合することにより重合性着色樹脂粒子を合成し、得られた粒子を固液分離した後、乾燥し、必要に応じて分級を行なって本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0098】

さらには、荷電制御剤を含まない着色微粒子を上記方法により調製し、次いで上記ポリヒドロキシアルカノエートを単独もしくはコロイダルシリカ等の外添剤と共にメカノケミカル的な方法等により粒子表面に固着添加することも出来る。

【0099】

(シリカ外添剤)

本発明においては、上記のような方法によって作製されたトナーに、帶電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を外添することが好ましい。この際に用いられるシリカ微粉末としては、B E T法で測定した窒素吸着による比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上(特に $30\sim400\text{m}^2/\text{g}$)の範囲内のものが良好な結果を与える。この場合のシリカ微粉末の量としては、トナー粒子 100質量部に対して、シリカ微粉体を 0.01~8 質量部、好ましくは 0.1~5 質量部程度使用することが好ましい。この際に使用するシリカ微粉末としては、必要に応じて、疎水化及び帶電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されたものを使用することが好ましい。これらの処理剤は混合して使用してもよい。

【0100】

(無機粉体)

また、トナーの現像性及び耐久性を向上させるために、次に挙げるような無機

粉体を添加することも好ましい。例えば、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンの如き金属の酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムの如き複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アパタイトの如きリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素の如きケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムの微粉体を使用することが好ましい。

【0101】

(滑剤)

更に、下記に挙げるような滑剤粉末をトナーに添加してもよい。例えば、テフロン、ポリフッ化ビニリデンの如きフッ素樹脂；フッ化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステルの如き脂肪酸誘導体；硫化モリブデン等が挙げられる。

【0102】

<キャリアについて>

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーは、単独で非磁性一成分現像剤として使用されたり、磁性キャリアとともに磁性二成分現像剤を構成したりする非磁性トナーや、単独で磁性一成分トナーとして使用される磁性トナー等の、従来公知の種々のトナーに適用することができる。ここで二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものをいずれも使用することができる。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物で形成される平均粒径 20~300 μ m の粒子を、キャリア粒子として使用できる。また、本発明において用いるキャリアは、上記したキャリア粒子の表面が、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質によって付着または被覆されているものであることが好ましい。

【0103】

<磁性トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーは、磁性材料をトナー粒子中に含有させ磁性トナーとしてもよい。この場合には、磁性材料に、着色剤の役割を兼ねさせることもできる。この際に使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンクスチン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。本発明において用いることのできるこれらの磁性材料としては、平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては、バインダー樹脂 100質量部に対し 20~200質量部、特に好ましくは、バインダー樹脂 100質量部に対して 40~150質量部とすることが好ましい。

【0104】

更に、高画質化を達成するためには、より微小な潜像ドットを忠実に現像することを可能にする必要があり、そのためには、例えば、本発明の静電荷像現像用トナー粒子の重量平均径が $4\text{ }\mu\text{m}\sim9\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整することが好ましい。即ち、重量平均径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子では、転写効率の低下が生じ、感光体上に転写残トナーが多く残り易く、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となり易く、好ましくない。また、トナー粒子の重量平均径が $9\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じ易い。

【0105】

本発明において、トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターT A-II型或いはコールターマルチサイザー(コールター社製)等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC-9801 パーソナルコンピューター(NEC製)を接続して測定した。その際に使用する電解液として、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。電解液としては、例えば、市販のISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)を使用することもできる。具体的な測定法としては、上記電解水溶液 100~150mL

中に、分散剤として界面活性剤(好ましくは、アルキルベンゼンスルフォン酸塩を使用する)を0.1~5mL加え、更に、測定試料を2~20mg加えて測定用試料とする。測定の際には、この測定試料が懸濁された電解液を超音波分散器で約1~3分間分散処理を行なった後、前記コールターカウンターTA-II型によりアーバーチャーとして100μmアーバーチャーを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定し、体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径(D4)、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径(D1)を求めた。

【0106】

<帶電量>

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、単位質量あたりの帶電量(二成分法)が-10~-80μC/g、より好ましくは-15~-70μC/gであることが、電圧を印加した転写部材を用いる転写方法において転写効率を向上させる上で好ましい。

【0107】

本発明において使用した二成分法による帶電量(二成分トリボ)の測定法を以下に示す。測定には、図7に示した帶電量測定装置を使用した。先ず、一定環境下、キャリアとしてEFV 200/300(パウダーテック社製)を用い、該キャリア0.5gに対して、測定対象のトナー0.5gを加えた混合物を、50~100mL容量のポリエチレン製の瓶に入れ、振幅を一定にした振とう機に設置して、振とう条件を、振幅100mm、振とう速度1分間100回往復に設定し、一定時間振とうする。次いで、図7に示した帶電量測定装置の底に500メッシュのスクリーン43のある金属製の測定容器42に、前記混合物1.0~1.2gを入れて、金属製のフタ44をする。この時の測定容器42全体の質量を秤かりW1(g)とする。次に、不図示の吸引機(測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体)で吸引口47から吸引し、風量調節弁46を調節して真空計45の圧力が2450Pa(250mmAq)になるようにする。この状態で一分間吸引を行なって、トナーを吸引除去する。この時の電位計49の電位をV(ボルト)とする。ここで48はコンデンサーであり容量をC(μF)とする。また、吸引後の測定機全体の質量を秤かりW2(g)とする。トナーの摩擦帶電量(μC/g)は、これらの測定値から、下式によって計

算される。

$$\text{摩擦帶電量} (\mu \text{C/g}) = C \times V / (W_1 - W_2)$$

〈バインダー樹脂の分子量分布〉

また、本発明の静電荷像現像用トナーの構成材料に用いられるバインダー樹脂としては、特に、粉碎法で作製した場合に、G P Cによる分子量分布において、低分子量領域におけるピークが 3,000~15,000 の範囲にあるようにすることが好ましい。即ち、低分子量領域におけるG P Cピークが 15,000 を超えると、転写効率の向上が充分なものが得られ難くなる場合がある。また、低分子量領域におけるG P Cピークが 3000 未満のバインダー樹脂を用いると、表面処理時に融着を生じ易くなるので、好ましくない。

【0108】

本発明において、バインダー樹脂の分子量は、G P C(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。具体的なG P Cの測定方法としては、予めトナーをT H F(テトラヒドロフラン)溶剤でソックスレー抽出器を用いて 20 時間抽出を行なったサンプルを測定用に用い、カラム構成は、昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807 を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定した。また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比率(M_w/M_n)が、2~100 の範囲内にあるバインダー樹脂を使用することが好ましい。

【0109】

〈トナーのガラス転移点〉

更に、本発明のトナーは、適宜な材料を用いることによって、定着性、保存性の観点から、そのガラス転移点 T_g が、40°C~75°C、更に好ましくは、52°C~70°Cとなるように調製されることが好ましい。この場合におけるガラス転移点 T_g の測定には、例えば、パーキンエルマー社製のD S C-7 のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行なえばよい。測定方法としては、A S T M D 3418-82 に準じて行なう。本発明においては、ガラス転移点 T_g

を測定する場合に、測定試料を1回昇温して全履歴をとった後、急冷し、再度、温度速度10°C/min、温度0～200°Cの範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いるとよい。

【0110】

<画像形成方法>

上記で説明した構成を有する本発明の静電荷現像用トナーは、少なくとも、外部より帶電部材に電圧を印加して、静電潜像担持体に帶電を行なう帶電工程と、帶電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法、或いは、転写工程が、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写工程とからなる画像形成方法に適用することが特に好ましい。

【0111】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本実施例は、本発明をなんら限定するものではない。また、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0112】

まず、本発明の荷電制御剤の製造方法の例として、本発明におけるポリヒドロキシアルカノエートの微生物生産工程及びその後の化学処理工程を有する製造方法を以下に示す(実施例1～2)。

【0113】

(実施例1)

3-ヒドロキシ-5-[(4-スルホフェニル)スルファニル]吉草酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造

ポリペプトン0.5%を含むM9培地200mLに、YN2株を植菌し、500mL振とうフラスコ中で30°C、125ストローク/分の条件下で振とう培養した。6時

間後、前記培養液2mLを、ポリペプトン0.5%と5-(フェニルスルファニル)吉草酸0.1%とを含むM9培地1000mLに添加し、2000mL振とうフラスコ中で30℃、125ストローク/分の条件下で、2本振とう培養した。48時間後、菌体を遠心分離により回収し、冷メタノールにて一度洗浄して凍結乾燥した。

【0114】

この凍結乾燥ペレットを20mLクロロホルムに懸濁し、60℃で20時間攪拌してPHAを抽出した。抽出液を孔径0.45μmのメンブランフィルターで濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮液を冷メタノールで再沈殿させ、更に沈殿のみを回収して真空乾燥してポリヒドロキシアルカノエートを1070mg得た。得られたポリヒドロキシアルカノエートは、以下の条件でNMR分析を行なった。

＜測定機器＞FT-NMR: Bruker DPX 400

共鳴周波数: $^1\text{H} = 400\text{MHz}$

＜測定機器＞測定核種: ^1H

使用溶媒: CDCl₃

測定温度: 室温

その結果、得られたポリヒドロキシアルカノエートは3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸ユニットをモノマーユニットとして含み、且つそれ以外のモノマーユニットが3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸などの炭素数4から12までの飽和、不飽和脂肪酸である3-ヒドロキシアルカン酸または3-ヒドロキシアルケン酸を含む、ポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。また、得られたポリヒドロキシアルカノエートは、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸ユニットのモノマーユニットを94.7mol%含むことがわかった。

【0115】

100mLナスフラスコに上記のようにして得られた3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート500mg

とクロロホルム 35mL を予め仕込み、温度を0℃とした。そこへ、クロロ硫酸 1.80mL(27.0mmol)を反応温度0℃に保ちながら、少しづつ滴下した。同温度で2時間攪拌した後、不溶した反応生成物を濾過により取りだした。反応生成物を300mL氷水中で攪拌した後、濾取し、メタノールにより洗浄を行なった。濾過後、乾燥することでスルホン酸が導入された3-ヒドロキシ-5-[(4-スルホフェニル)スルファニル]吉草酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート 230mgを得た。

【0116】

得られた化合物は、以下の条件でNMR分析を行なった。

＜測定機器＞FT-NMR: Bruker DPX 400

共鳴周波数: $^1\text{H} = 400\text{MHz}$

＜測定機器＞測定核種: ^1H

使用溶媒: DMSO- d_6 + 5% D_2O

測定温度: 40℃ +

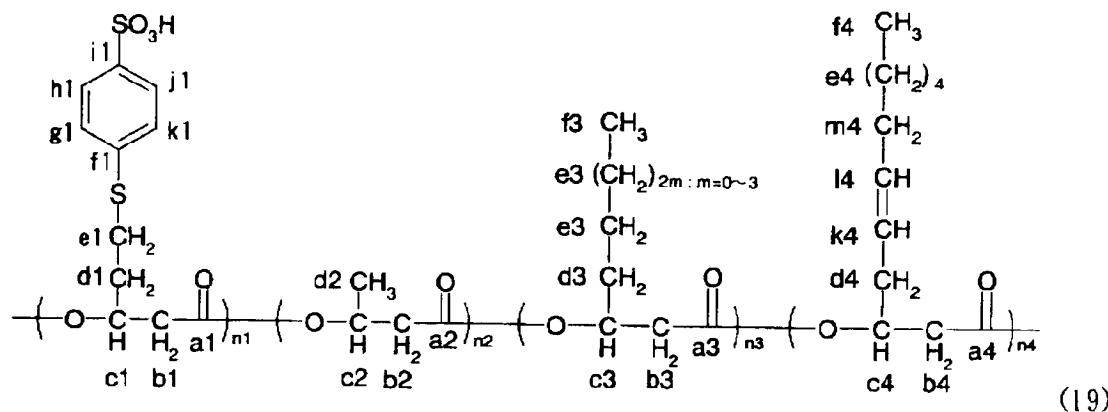
^1H -NMRスペクトルチャートの同定結果を表1に示す。

【0117】

この結果から、3-ヒドロキシ-5-[(4-スルホフェニル)スルファニル]吉草酸ユニットを含む化学式(19)で表されるPHAであることが確認された。

【0118】

【化22】



【0119】

【表1】

表1: $^1\text{H-NMR}$ スペクトル同定結果

Chemical shift (ppm)	積分比	分裂	同定結果
1.63~1.82	2	br	d1
2.54~2.63	2	br	b1
2.87~3.04	2	br	e1
5.16	1	br	c1
7.24	2	d	h1,j1
7.51	2	d	g1,k1

(実施例2)

3-ヒドロキシ-6-[(4-カルボキシフェニル)スルファニル]ヘキサン酸ユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートのポリヒドロキシアルカノエートの製造

n-ノナン酸 0.1%、8-ブロモオクタン酸(東京化成)0.1%とを含むM9培地4Lを2L容振とうフラスコ4本に1Lずつ分け、それぞれにシュードモナス・チコリアイ・YN2株を植菌し、30°C、125ストローク/分で振盪培養した。96時間後、菌体を遠心分離により回収し、冷メタノールにて一度洗浄して凍結乾燥した。

【0120】

この凍結乾燥ペレットを100mLクロロホルムに懸濁し、60°Cで20時間攪拌

してPHAを抽出した。抽出液を孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮液を冷メタノールで再沈殿させ、更に沈殿のみを回収して真空乾燥してPHAを370mg得た。

【0121】

得られたPHAは、以下の条件でNMR分析を行なった。

＜測定機器＞FT-NMR:Bruker DPX 400

共鳴周波数: $^1\text{H}=400\text{MHz}$, $^{13}\text{C}=100\text{MHz}$

＜測定機器＞測定核種: ^1H

使用溶媒:CDCl₃

測定温度:室温

^1H -NMRスペクトルにおいて、3.4ppm付近に側鎖末端-CH₂Brのプロトンに由来するピークが見られ、その積分比から末端プロモ基を有するユニットの割合は32mol%であることがわかった。

【0122】

また、 ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、側鎖末端メチンのピークが、n-ノナン酸から合成される直鎖3-ヒドロキシアルカン酸ユニットに由来するピーク(70.8ppm)以外に、60.8ppm及び70.6ppmにピークが見られ、それぞれ3-ヒドロキシ-6-ブロモヘキサン酸ユニット及び3-ヒドロキシ-8-ブロモオクタン酸ユニットに由来すると考えられた。

【0123】

以上の結果より、得られたPHAは3-ヒドロキシ-6-ブロモヘキサン酸ユニット及び3-ヒドロキシ-8-ブロモオクタン酸ユニットを合わせて32mol%含むPHAであることが示された。

【0124】

このPHAを3mLのDMFに溶解し、200mgの4-メルカプト安息香酸(東京化成)を1mLのDMFに溶解させた溶液を加え、攪拌しながら150 μL のジエチルアミンを滴下した。室温で24時間攪拌した後、反応液を氷塊に加え、氷塊

がほぼ水になったところで攪拌しながら希塩酸を滴下した。得られた沈殿を遠心分離により回収し、室温で減圧乾燥した後、再度3mLのDMFに溶解し、溶液を氷塊に加え、氷塊がほぼ水になったところで攪拌しながら希塩酸を滴下した。得られた沈殿を遠心分離により回収し(この際、粉体状で析出する未反応の4-メルカプト安息香酸を注意深く除去した)、室温で減圧乾燥した得られたPHAは260mgであった。

【0125】

得られたPHAを、以下の条件で¹H-NMR分析した。

<測定機器> FT-NMR: Bruker DPX 400

共鳴周波数: ¹H = 400MHz

<測定機器> 測定核種: ¹H

使用溶媒: DMSO-d₆ + 5% D₂O

測定温度: 40°C +

7.2 ppm及び7.8 ppm付近に芳香環オルト位及びメタ位のプロトンの等価なピークがみられ、パラ位置換フェニル基の導入が示唆された。また3.4 ppm付近の側鎖末端-CH₂Brのプロトンに由来するピークが消失し、-S-CH₂-構造のメチレン部分のプロトンに由来するピークが2.9 ppm付近に出現した。ピークの積分比から芳香環を有するユニットの比率は35mol%であると計算された。

【0126】

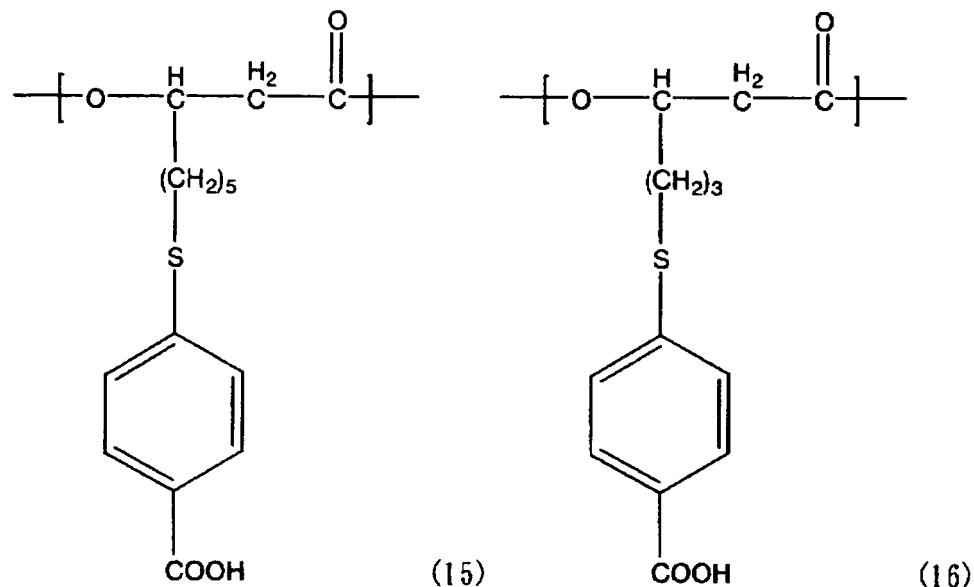
更に本PHAを更にFT-IR(Nicolet AVATAR 360 FT-IR)により分析を行なった。1685cm⁻¹にカルボン酸に由来する吸収が見られた。

【0127】

以上の結果より、得られたPHAは化学式(15)に示す、3-ヒドロキシ-8-[(4-カルボキシフェニル)スルファニル]オクタン酸ユニット、化学式(16)に示す、3-ヒドロキシ-6-[(4-カルボキシフェニル)スルファニル]ヘキサン酸ユニットを分子中に含んでいることが明らかとなった。

〔0128〕

【化 2 3】



実施例1,2のようにして得られた化合物を例示化合物(1)及び(2)とし、実施例3以降に用いた。

〔0129〕

次に、本発明の方法から選択される方法で実施例1,2のように製造された荷電制御剤を用いて各種トナーを製造し、評価を行なった(実施例3～34)

(実施例 3)

先ず、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用の四つ口フラスコ中に、 Na_3PO_4 水溶液を添加し、回転数を10,000 rpmに調整し、60°Cに加温せしめた。ここに CaCl_2 水溶液を徐々に添加していき、微小な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

【0 1 3 0】

一方、下記組成をボールミルを用いて3時間分散させた後、離型剤(エステルワックス)10質量部と、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10質量部を添加して重合性单量体組成物を調製した。

・スチレン单量体

82質量部

・エチルヘキシルアクリレート単量体	18質量部
・ジビニルベンゼン単量体	0.1質量部
・シアン着色剤(C.I.ピグメントブルー 15)	6質量部
・酸化ポリエチレン樹脂(分子量 3200、酸価 8)	5質量部
・例示化合物(1)	2質量部

次に、上記で得られた重合性単量体組成物を、先に調製した水系分散媒体中に投入し、回転数 10,000 rpmを維持しつつ造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、65°Cで3時間反応させた後、80°Cで6時間重合させて重合反応を終了した。反応終了後、懸濁液を冷却し、酸を加えて難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解した後、濾過、水洗、乾燥して青色重合粒子(1)を得た。得られた青色重合粒子(1)のコールターカウンターマルチサイザー(コールター社製)を用いて測定した粒度は、重量平均粒径 $7.0 \mu\text{m}$ で、微粉量(個数分布における $3.17 \mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合)は 5.6個数%であった。

【0131】

上記で調製した青色重合粒子(1) 100質量部に対して、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: $270 \text{m}^2/\text{g}$) 1.3質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して外添し、本実施例の青色トナー(1)とした。更に、この青色トナー(1) 7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径: $45 \mu\text{m}$) 93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系青色現像剤(1)を調製した。

【0132】

(実施例4)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(2)を 2.0質量部使用する以外は実施例3と同様の方法で、実施例4の青色トナー(2)を得た。これらのトナーの特性を実施3と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例3と同様にして、2成分系青色現像剤(2)を得た。

【0133】

(比較例1)

例示化合物を使用しない点以外は実施例3と同様の方法により、比較例1の青色トナー(3)を得た。このトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例3と同様にして、比較例1の2成分系青色現像剤(3)を得た。

【0134】

<評価>

上記実施例3,4で得られた2成分系青色現像剤(1)、(2)、および比較例1で得られた2成分系青色現像剤(3)について、常温常湿(25°C、60%RH)、及び高温高湿(30°C、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分プローオフ帯電量の測定値から少數以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表2にまとめて示した。

【0135】

[帯電性]

◎:非常に良好(-20 μC/g以下)

○:良好(-19.9~-10.0 μC/g)

△:実用可(-9.9~-5.0 μC/g)

×:実用不可(-4.9 μC/g以上)

【0136】

【表2】

表2: 青色トナー(1)-(3)の粒度分布と帯電性

実施例	表示 化合物 番号	トナー 番号: 青色	粒度分布		帯電性			
			重量 平均 粒径 (μm)	微粉量 (個数%)	常温常湿 (Q/M)		高温高湿 (Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
3	1	1	7.0	5.6	◎	◎	◎	◎
4	2	2	7.1	5.5	◎	◎	◎	◎
比較例1	-	3	7.0	5.2	×	×	×	×

(実施例5～実施例6)

例示化合物(1)及び(2)を2.0質量部を用い、シアン着色剤の代わりにイエロー着色剤(ハンザイエローG)を使用する以外は、実施例3と同様の方法により、実施例5～6のイエロートナー(1)及び(2)をそれぞれ得た。これらのトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表3に示した。また、これを用いて実施例3と同様にして、2成分系イエロー現像剤(1)及び(2)を得た。

【0137】

(比較例2)

例示化合物を使用しない点およびシアン着色剤の代わりにイエロー着色剤(ハンザイエローG)を使用する点以外は実施例3と同様の方法により、比較例2のイエロートナー(3)を得た。このトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表3に示した。また、これを用いて実施例3と同様にして、比較例2の2成分系イエロー現像剤(3)を得た。

【0138】

<評価>

上記実施例5～6で得られた2成分系イエロー現像剤(1)及び(2)と、比較例2で得られた2成分系イエロー現像剤(3)について、常温常温(25°C、60% R H)、及び高温高温(30°C、80% R H)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表3にまとめて示した。

[帯電性]

◎:非常に良好(-20 μC/g以下)

○:良好(-19.9～-10.0 μC/g)

△:実用可(-9.9～-5.0 μC/g)

×:実用不可(-4.9 μC/g以上)

【0139】

【表3】

表3: イエロートナー(1)-(3)の粒度分布と帶電性

実施例	表示 化合物 番号	トナー 番号: 黄色	粒度分布		帶電性			
			重量 平均 粒径 (μm)	微粉量 (個数%)	常温常湿 (Q/M)		高温高湿 (Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
5	1	1	6.9	5.5	◎	◎	◎	◎
6	2	2	7.0	5.5	◎	◎	◎	◎
比較例2	-	3	7.2	4.9	×	×	×	×

(実施例7～実施例8)

例示化合物(1)、(2)を2.0質量部使用し、シアン着色剤の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量110mL/100g)を使用する以外は、実施例3と同様の方法により、実施例7～8の黒色トナー(1)及び(2)をそれぞれ得た。これらのトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表4に示した。また、これを用いて実施例3と同様にして、2成分系黒色現像剤(1)及び(2)を得た。

【0140】

(比較例3)

例示化合物を使用しない点およびシアン着色剤の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量110mL/100g)を使用する点以外は実施例3と同様の方法により、比較例3の黒色トナー(3)を得た。このトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表4に示した。また、これを用いて実施例3と同様にして、比較例3の2成分系黒色現像剤(3)を得た。

【0141】

<評価>

上記実施例7～8で得られた2成分系黒色現像剤(1)及び(2)と、比較例3で得られた2成分系黒色現像剤(3)について、常温常湿(25°C、60%RH)、及び高温高湿(30°C、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帶電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帶電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帶電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価

した。その結果を表4にまとめて示した。

【0142】

[帶電性]

◎:非常に良好(-20 μ C/g 以下)

○:良好(-19.9~-10.0 μ C/g)

△:実用可(-9.9~-5.0 μ C/g)

×:実用不可(-4.9 μ C/g 以上)

【0143】

【表4】

表4: 黒色トナー(1)-(3)の粒度分布と帶電性

実施例	表示 化合物 番号	トナー 番号: 黒色	粒度分布		帶電性			
			重量 平均 粒径 (μ m)	微粉量 (個数%)	常温常湿 (Q/M)		高温高湿 (Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
7	1	1	7.2	5.4	◎	◎	◎	◎
8	2	2	6.9	5.4	◎	◎	◎	◎
比較例3	-	3	6.9	5.3	×	△	×	△

(実施例9)

・スチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂

(ガラス転移温度 70°C) 100質量部

・マゼンタ顔料(C.I.ピグメントレッド 114) 5質量部

・例示化合物(1) 2質量部

上記組成を混合し、二軸エクストルーダー(L/D = 30)で溶融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によってマゼンタ着色粒子(1)を得た。このマゼンタ着色粒子(1)の粒度は、重量平均粒径 7.0 μ m、微粉量は 5.1個数%であった。

【0144】

このマゼンタ着色粒子(1) 100質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサ

メチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: 250m²/g) 1.5質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本実施例のマゼンタトナー(1)を得た。更に、得られたマゼンタトナー(1) 7質量部と樹脂コート磁性フェライトキヤリア(平均粒子径: 45μm) 93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系マゼンタ現像剤(1)を調製した。

【0145】

(実施例10)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(2)を 2.0質量部使用する以外は実施例9と同様の方法で、実施例10のマゼンタトナー(2)を得た。これらのトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表5に示した。また、これを用いて実施例9と同様にして、2成分系マゼンタ現像剤(2)を得た。

【0146】

(比較例4)

例示化合物を使用しない点以外は実施例9と同様の方法により、比較例4のマゼンタトナー(3)を得た。このトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表5に示した。また、これを用いて実施例9と同様にして、比較例4の2成分系マゼンタ現像剤(3)を得た。

【0147】

<評価>

上記実施例9～10で得られた2成分系マゼンタ現像剤(1)及び(2)と、比較例4で得られた2成分系マゼンタ現像剤(3)について、常温常湿(25°C、60%RH)、及び高温高湿(30°C、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帶電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帶電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帶電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表5にまとめて示した。

【0148】

[帶電性]

◎:非常に良好(-20μC/g 以下)

○:良好(-19.9～-10.0μC/g)

△:実用可(-9.9~-5.0 μ C/g)

×:実用不可(-4.9 μ C/g 以上)

【0149】

【表5】

表5: マゼンタトナー(1)-(3)の粒度分布と帯電性

実施例	表示 化合物 番号	トナー 番号: 赤色	粒度分布		帯電性			
			重量 平均 粒径 (μ m)	微粉量 (個数%)	常温常湿 (Q/M)		高温高湿 (Q/M)	
					10秒 搅拌	300秒 搅拌	10秒 搅拌	300秒 搅拌
9	1	1	7.0	5.1	◎	◎	◎	◎
10	2	2	6.9	5.0	◎	◎	◎	◎
比較例4	-	3	7.1	5.1	×	△	×	△

(実施例11~12)

例示化合物(1)及び(2)を 2.0質量部使用し、マゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック(D B P吸油量 110mL / 100g)を使用する以外は、実施例9と同様の方法により、実施例11~12 の黒色トナー(4)及び(5)をそれぞれ得た。これらのトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表6に示した。また、これを用いて実施例9と同様にして、2成分系黒色現像剤(4)及び(5)を得た。

【0150】

(比較例5)

例示化合物を使用しない点およびマゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック(D B P吸油量 110mL / 100g)を使用する点以外は実施例9と同様の方法により、比較例5の黒色トナー(6)を得た。このトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表6に示した。また、これを用いて実施例9と同様にして、比較例5の2成分系黒色現像剤(6)を得た。

【0151】

<評価>

上記実施例11~12 で得られた2成分系黒色現像剤(4)及び(5)と、比較例5で得られた2成分系黒色現像剤(6)について、常温常湿(25°C、60% R H)、及び

高温高湿(30°C、80% R H)のそれぞれの環境下で、先に述べた帶電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帶電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帶電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表6にまとめて示した。

【0152】

[帶電性]

◎:非常に良好(-20 μ C/g 以下)

○:良好(-19.9~-10.0 μ C/g)

△:実用可(-9.9~-5.0 μ C/g)

×:実用不可(-4.9 μ C/g 以上)

【0153】

【表6】

表6: 黒色トナー(4)-(6)の粒度分布と帶電性

実施例	表示 化合物 番号	トナー 番号: 黒色	粒度分布		帶電性			
			重量 平均 粒径 (μ m)	微粉量 (個数%)	常温常湿 (Q/M)		高温高湿 (Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
11	1	4	7.2	5.4	◎	◎	◎	◎
12	2	5	7.2	5.5	◎	◎	◎	◎
比較例5	-	6	7.0	5.7	×	△	×	×

(実施例 13)

- ・ポリエステル樹脂 100質量部
- ・カーボンブラック (D B P吸油量 110mL/100g) 5質量部
- ・例示化合物(1) 2質量部

ポリエステル樹脂は次のようにして合成した。ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物 751部、テレフタル酸 104部および無水トリメリット酸 167部をジブチルチノキサイド2部を触媒として重縮合し、軟化点 125°Cのポリエステル樹脂を得た。

【0154】

上記組成を混合し、二軸エクストルーダー($L/D = 30$)で溶融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によって黒色着色粒子(7)を得た。この黒色着色粒子(7)の粒度は、重量平均粒径 $7.8 \mu m$ 、微粉量は 4.6個数%であった。

【0155】

この黒色着色粒子(7) 100質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: $250 m^2/g$) 1.5質量部をヘンシェルミキサー(9) 7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径: $45 \mu m$) 93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系黒色現像剤(7)を調製した。

【0156】

(実施例14)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(2)を 2.0質量部使用する以外は実施例13 と同様の方法で、実施例14 の黒色トナー(8)を得た。これらのトナーの特性を実施例3 と同様に測定し、その結果を表7 に示した。また、これを用いて実施例13 と同様にして、2成分系黒色現像剤(8)を得た。

【0157】

(比較例6)

例示化合物を使用しない点以外は実施例13 と同様の方法により、比較例6 の黒色トナー(9)を得た。このトナーの特性を実施例3 と同様に測定し、その結果を表7 に示した。また、これを用いて実施例13 と同様にして、比較例6 の2成分系黒色現像剤(9)を得た。

【0158】

〈評価〉

上記実施例13~14 で得られた2成分系黒色現像剤(7)及び(8)と、比較例6 で得られた2成分系黒色現像剤(9)について、常温常湿($25^\circ C$ 、60% RH)、及び高温高湿($30^\circ C$ 、80% RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帶電量の測定方法を用いて、10秒、及び 300秒攪拌後のトナーの帶電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帶電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評

価した。その結果を表7にまとめて示した。

【0159】

[帶電性]

- ◎:非常に良好(-20 μ C/g 以下)
- :良好(-19.9~-10.0 μ C/g)
- △:実用可(-9.9~-5.0 μ C/g)
- ×:実用不可(-4.9 μ C/g 以上)

【0160】

【表7】

表7: 黒色トナー(7)-(9)の粒度分布と帶電性

実施例	表示 化合物 番号	トナー 番号: 黒色	粒度分布		帶電性			
			重量 平均 粒径 (μ m)	微粉量 (個数%)	常温常湿 (Q/M)		高温高湿 (Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
13	1	7	7.8	4.6	◎	◎	◎	◎
14	2	8	7.9	5.0	◎	◎	◎	◎
比較例6	-	9	7.5	4.9	×	△	×	△

(実施例15~実施例26 および比較例 7 ~比較例12)

先ず、実施例15~実施例26 および比較例 7 ~比較例12 の画像形成方法に用いた画像形成装置について説明する。図1は、本発明の実施例及び比較例の画像形成方法を実行するための画像形成装置の断面の概略的説明図である。図1に示した感光体ドラム1は、基材1b上有機光半導体を有する感光層1aを有し、矢印方向に回転するように構成されているが、感光体ドラム1に対向し、且つ該ドラムと接触回転している帶電部材である帶電ローラー2によって、その表面が約-600Vの表面電位に帶電されている。図1に示したように、帶電ローラー2は、芯金2bの上に導電性弾性層2aが被覆されて構成されている。

【0161】

次に、表面が帶電された感光体ドラム1に向けて露光3されるが、その際、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン-オフさせること

で、露光部電位が-100V、暗部電位が-600Vの静電荷像が形成される。続いて、この感光体ドラム1上の静電荷像は、複数の現像装置4-1、4-2、4-3、4-4を用いて反転現像されて顕在化され、感光体ドラム1上トナー像が形成される。その際、現像剤として、実施例4~21および比較例1~6で得た2成分系現像剤をそれぞれ用い、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー又はブラックトナーでトナー画像を形成した。図2は、その際に用いた二成分現像剤用の各現像装置4の要部の拡大断面図である。

【0162】

次に、感光体ドラム1上のトナー像は、感光体ドラム1と接触回転している中間の転写体5上に転写される。この結果、中間の転写体5上には、四色の色重ね顕色像が形成される。感光体ドラム1上に転写されずに残った転写残トナーは、クリーナー部材8によって、残トナー容器9内に回収される。

【0163】

中間の転写体5は、図1に示したように、支持体としての芯金5bと、その上に積層された弾性層5aとで構成されている。本実施例においては、パイプ状の芯金5b上に、カーボンブラックを導電付与材料とし、ニトリル-ブタジエンラバー(NBR)中にこれを充分に分散させた弾性層5bがコーティングされた中間の転写体5を使用した。「JIS K-6301」に準拠して測定した弾性層5bの硬度は30度であり、体積抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体ドラム1から中間の転写体5への転写に必要な転写電流は約 $5 \mu\text{A}$ であるが、これは、電源より+500Vを芯金5bに付与することで得られた。

【0164】

中間の転写体5上に形成された四色のトナーの色重ね顕色像は、転写ローラー7によって、紙等の被転写材に転写され、その後、加熱定着装置Hによって定着されて固定される。転写ローラー7は、その外径の直径が10mmの芯金7b上に、カーボンを導電性付与材料として、エチレン-プロピレン-ジエン系三次元共重合体(EPM)の発砲体中に該カーボンが充分な状態で分散したものがコーティングされた弾性層7aが形成されている。その体積固有抵抗値は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、「JIS K-6301」に準拠して測定した硬度が35度の値を示すのものを用い

た。又、この転写ローラー7には電圧を印加して、15μAの転写電流を流した。

【0165】

図1に示した装置では、加熱定着装置Hに、図5及び図6に示したようなオイル塗布機構のない熱ロール方式の定着装置を用いた。このとき、上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用した。又、ローラーの直径は60mmであった。定着の際の定着温度を160°Cとし、ニップ幅を7mmに設定した。尚、クリーニングによって回収された感光体ドラム1上の転写残トナーは、リユース機構により現像器に搬送し再使用した。

【0166】

〈評価〉

以上の条件で、常温常湿(25°C、60%RH)及び、高温高湿(30°C、80%RH)環境下、8枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で、実施例3~14のトナーを使用して作製した2成分系現像剤と、比較例1~6のトナーを使用して作製した2成分系現像剤をそれぞれ使用し、逐次補給しながら、単色での間歇モード(即ち、一枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウト試験を行ない、得られたプリントアウト画像を下記の項目について評価した。評価結果を表8にまとめて示した。

【0167】

[プリントアウト画像評価]

1. 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計(マクベス社製)を用い、原稿濃度が0.0の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

◎:優(終了時の画像濃度が1.40以上)

○:良(終了時の画像濃度が1.35以上 1.40未満)

△:可(終了時の画像濃度が1.00以上 1.35未満)

×:不可(終了時の画像濃度が1.00未満)

2. 画像カブリ

通常の複写機用普通紙($75\text{g}/\text{m}^2$)に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD 社製 REFLECTOMETER ODEL T C-6 D S)を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとし、これらの値から(Ds-Dr)を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

◎: 非常に良好(カブリ量が 0%以上 1.5%未満)

○: 良好(カブリ量が 1.5%以上 3.0%未満)

△: 実用可(カブリ量が 3.0%以上 5.0%未満)

×: 実用不可(カブリ量が 5.0%以上)

3. 転写性

通常の複写機用普通紙($75\text{g}/\text{m}^2$)に、黒ベタ画像を所定枚数プリントアウトをし、プリント終了時の画像の画像抜け量を目視により観察し、下記の基準で評価した。

◎ : 非常に良好(殆ど発生せず)

○ : 良好(軽微)

△ : 実用可

× : 実用不可

また、実施例15～実施例26 および比較例7～比較例12 で、5000枚画像出力を行なったときの感光ドラム及び中間転写体表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響(画像形成装置とのマッチング)を目視で評価したところ、実施例15～実施例26 の2成分系現像剤を使用した系では、感光ドラム及び中間転写体表面の傷や、残留トナーの固着が全く確認できず、画像形成装置とのマッチングが非常に良好であった。一方、比較例7～12 の2成分系現像剤を使用した系では、いずれも感光ドラム表面にトナーの固着が認められた。更に、比較例7～12 の2成分系現像剤を使用した系では、中間転写体表面上にトナーの固着と表面傷が確認でき、画像上にも縦スジ状の画像欠陥を生じるといっ

た、画像形成装置とのマッチングにおいて問題を生じた。

【0168】

【表8】

表8: プリントアウト画像の評価結果

実施例	2成分系現像剤	常温常湿			高温高湿		
		画像濃度	画像カブリ	転写性	画像濃度	画像カブリ	転写性
15	青1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
16	青2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
17	黄1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
18	黄2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
19	黒1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
20	黒2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
21	赤1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
22	赤2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
23	黒4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
24	黒5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
25	黒7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
26	黒8	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例7	青3	×	×	×	×	×	×
8	黄3	×	×	×	×	×	×
9	黒3	△	△	×	△	×	×
10	赤3	△	△	×	△	×	×
11	黒6	△	△	×	×	×	×
12	黒9	△	△	×	△	×	×

(実施例27～実施例32、比較例13～比較例15)

実施例27～実施例32、比較例13～比較例15 の画像形成方法の実施にあたっては、現像剤として、実施例3～8 および比較例1～3 で得たトナーをそれぞれ用いた。また、画像を形成する手段としては、図3に示したように、市販のレーザービームプリンター L B P-E X (キヤノン社製)にリユース機構を取り付けて改造し、再設定した画像形成装置を用いた。即ち、図3に示した画像形成装置では、転写後に感光体ドラム 20 上に残った未転写トナーを、該感光体ドラム 20 に当接しているクリーナー 21 の弾性ブレード 22 により掻き落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー 21 内部へと送り、更にクリーナーリユース 23 を経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ 24 によってホッパー 25 を介

して現像器 26 に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付けられている。

【0169】

図3に示した画像形成装置では、一次帯電ローラー 27 により、感光体ドラム 20 の表面の帯電がなされる。一次帯電ローラー 27 には、ナイロン樹脂で被覆された、導電性カーボンが分散されたゴムローラー(直径 12mm、当接圧 50g/cm)を使用し、静電潜像担持体(感光体ドラム 20)上に、レーザー露光(600dpi、不図示)により、暗部電位 $V_D = -700V$ 、明部電位 $V_L = -200V$ の静電潜像を形成した。トナー担持体として、その表面に、カーボンブラックが分散された樹脂がコートされている表面粗度 R_a が 1.1 を呈する現像スリーブ 28 を用いた。

【0170】

図4に、実施例27～実施例32、比較例13～比較例15 で用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の拡大断面図を示した。静電潜像を現像する条件としては、該現像スリーブ 28 の速度を、対向する感光ドラム 20 面の移動速度に対して 1.1 倍の速さになるように設定し、更に、感光ドラム 20 と現像スリーブ 28 との間隔 α (S-D間)を $270\mu m$ とした。トナーの層厚規制部材としては、ウレタンゴム製ブレード 29 を当接させて用いた。又、トナー画像を定着させる加熱定着装置の設定温度は $160^{\circ}C$ とした。なお、定着装置は、図5及び図6に示した定着装置を用いた。

【0171】

以上のようにして、常温常湿($25^{\circ}C$ 、60%RH)環境下、8枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で、トナーを逐次補給しながら連続モード(即ち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード)で、3万枚までプリントアウトを行ない、得られたプリントアウト画像について画像濃度を測定し、その耐久について下記に示した基準で評価した。又、10,000枚目の画像を観察し、画像カブリについて下記の基準で評価した。又、同時に、耐久試験後における画像形成装置を構成している各装置の様子を観察し、各装置と上記の各トナーとのマッチングについても評価した。以上の結果を表9にまとめて示した。

【0172】

[耐久時の画像濃度推移]

通常の複写機用普通紙($75\text{g}/\text{m}^2$)に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計(マクベス社製)を用い、原稿濃度が 0.0 0 の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

◎: 優(終了時の画像濃度が 1.40以上)

○: 良(終了時の画像濃度が 1.35以上 1.40未満)

△: 可(終了時の画像濃度が 1.00以上 1.35未満)

×: 不可(終了時の画像濃度が 1.00未満)

[画像カブリ]

通常の複写機用普通紙($75\text{g}/\text{m}^2$)に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD 社製 REFLECTOMETER ODEL T C-6 D S)を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値を D_s 、プリント前の用紙の反射濃度平均値を D_r とし、これらの値から $(D_s - D_r)$ を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

◎: 非常に良好(カブリ量が 0 %以上 1.5%未満)

○: 良好(カブリ量が 1.5%以上 3.0%未満)

△: 実用可(カブリ量が 3.0%以上 5.0%未満)

×: 実用不可(カブリ量が 5.0%以上)

[画像形成装置マッチング評価]

1. 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

◎ : 非常に良好(未発生)

○ : 良好(殆ど発生せず)

△ : 実用可(固着があるが、画像への影響が少ない)

× : 実用不可(固着が多く、画像ムラを生じる)

2.感光ドラムとのマッチング

感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- ◎ : 非常に良好(未発生)
- : 良好(僅かに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)
- △ : 実用可(固着や傷があるが、画像への影響が少ない)
- × : 実用不可(固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)

3.定着装置とのマッチング

定着フィルム表面の様子を観察し、表面性及び残留トナーの固着状況の結果を総合平均化して、その耐久性を評価した。

(1)表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で観察し、評価した。

- ◎ : 非常に良好(未発生)
- : 良好(殆ど発生せず)
- △ : 実用可
- × : 実用不可

(2)残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で観察し、評価した。

- ◎ : 非常に良好(未発生)
- : 良好(殆ど発生せず)
- △ : 実用可
- × : 実用不可

【0173】

【表9】

表9: プリントアウト画像評価結果及び画像形成装置とのマッチング'

実施例	トナー	プリントアウト画像評価				各装置とのマッチング評価				
		耐久時の画像濃度推移				画像 カブリ 1万枚	現像 スリーブ	感光 ドラム	定着装置	
		初期 枚	千 枚	1万 枚	3万 枚				表面 性	トナー 固着
27	青1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
28	青2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
29	黄1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
30	黄2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
31	黒1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
32	黒2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例13	青3	△	×	×	×	×	×	×	×	×
14	黄3	△	×	×	×	×	×	×	×	×
15	黒3	○	△	×	×	×	×	×	×	×

(実施例33)

図3の画像形成装置のトナーリユース機構を取り外し、プリントアウト速度を16枚(A4サイズ)/分とした以外は実施例27と同様にし、実施例3の青色トナー(1)を逐次補給しながら連続モード(即ち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード)でプリントアウト試験を行なった。得られたプリントアウト画像評価ならびに用いた画像評価装置とのマッチングを実施例27～実施例32、比較例13～比較例15と同様の項目について評価した。その結果、いずれの項目についても良好な結果が得られた。

【0174】

(実施例34)

トナーの種類を実施例3の青色トナー(1)から実施例4の青色トナー(2)に変更し、実施例33と同様の方法で評価を行なったところ、いずれの項目についても良好な結果が得られた。

【0175】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、静電荷像現像用トナー組成中へ荷電制御剤として化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートを1種類以上添加す

ることにより、帶電特性に優れ、かつトナー樹脂中への該化合物の分散性、スベント性を向上し、また、画像形成装置での出力時においても、画像カブリを発生せず、転写性に優れ、かつ、電子写真プロセスに高度に適用した静電荷像現像用トナーを提供することが可能となる。また、本発明で使用する荷電制御剤は無色あるいは着色が弱いため、カラートナーに要求される色相に合わせて任意の着色剤を選定することが可能であり、かつ染料、顔料が有する本来の色相を何ら阻害することが無い点も特徴である。加えて本発明の静電荷像現像用トナーは、重金属を含有しないためにきわめて安全性が高く、また生分解性であるために、燃焼処理を行なう必要もなく、大気汚染や地球温暖化の防止といった環境保全の点でも、産業上多大な効果をもたらすものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例15～実施例26 および比較例7～比較例12 に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】

実施例15～実施例26 および比較例7～比較例12 に用いた二成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図3】

実施例27～実施例32、比較例13～比較例15 に用いたトナーのリユース機構を有する画像形成装置の概略的説明図である。

【図4】

実施例27～実施例32、比較例13～比較例15 に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図5】

本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図6】

本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大断面図である。

【図7】

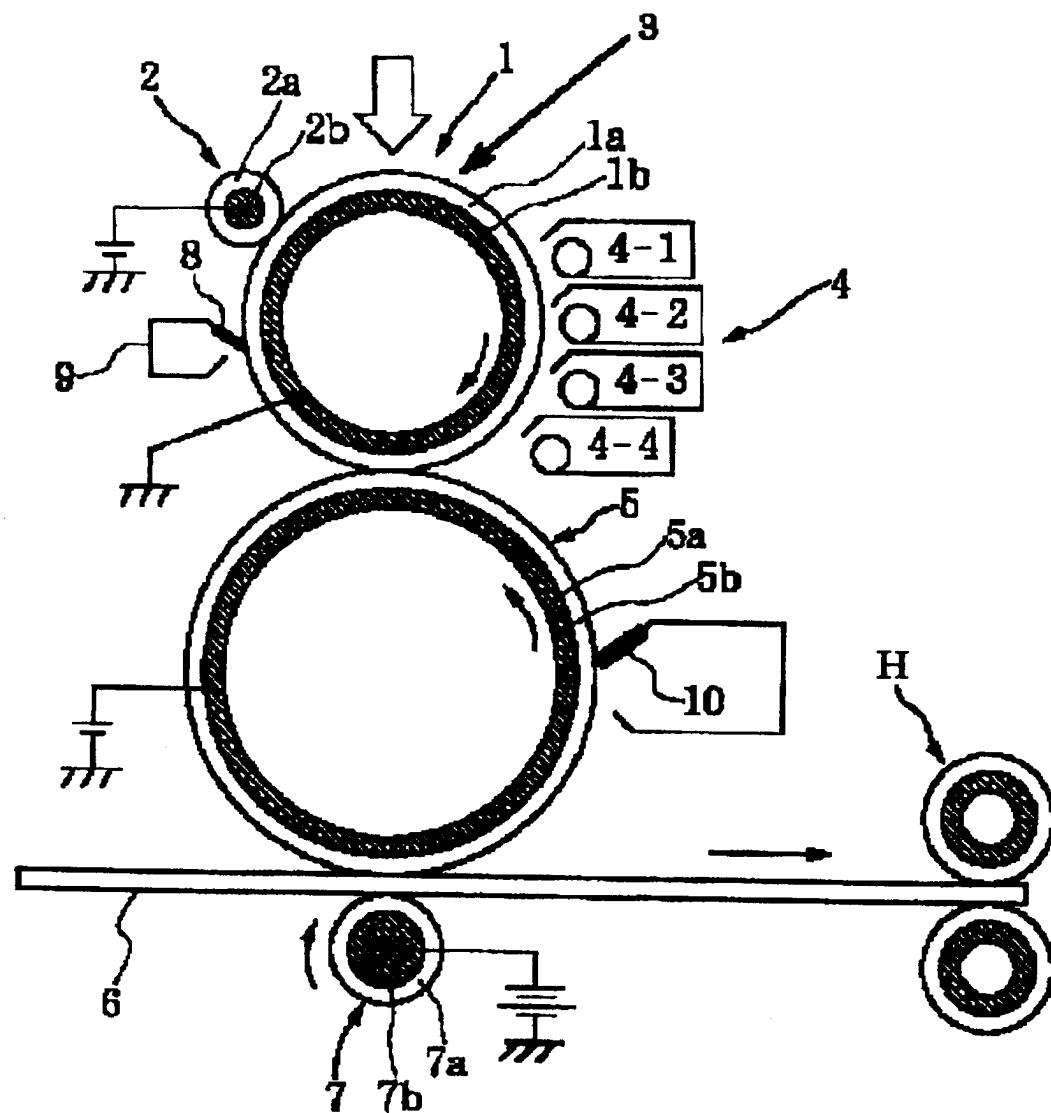
トナーの帶電量を測定するブローオフ帶電量測定装置を示す模式図である。

【符号の説明】

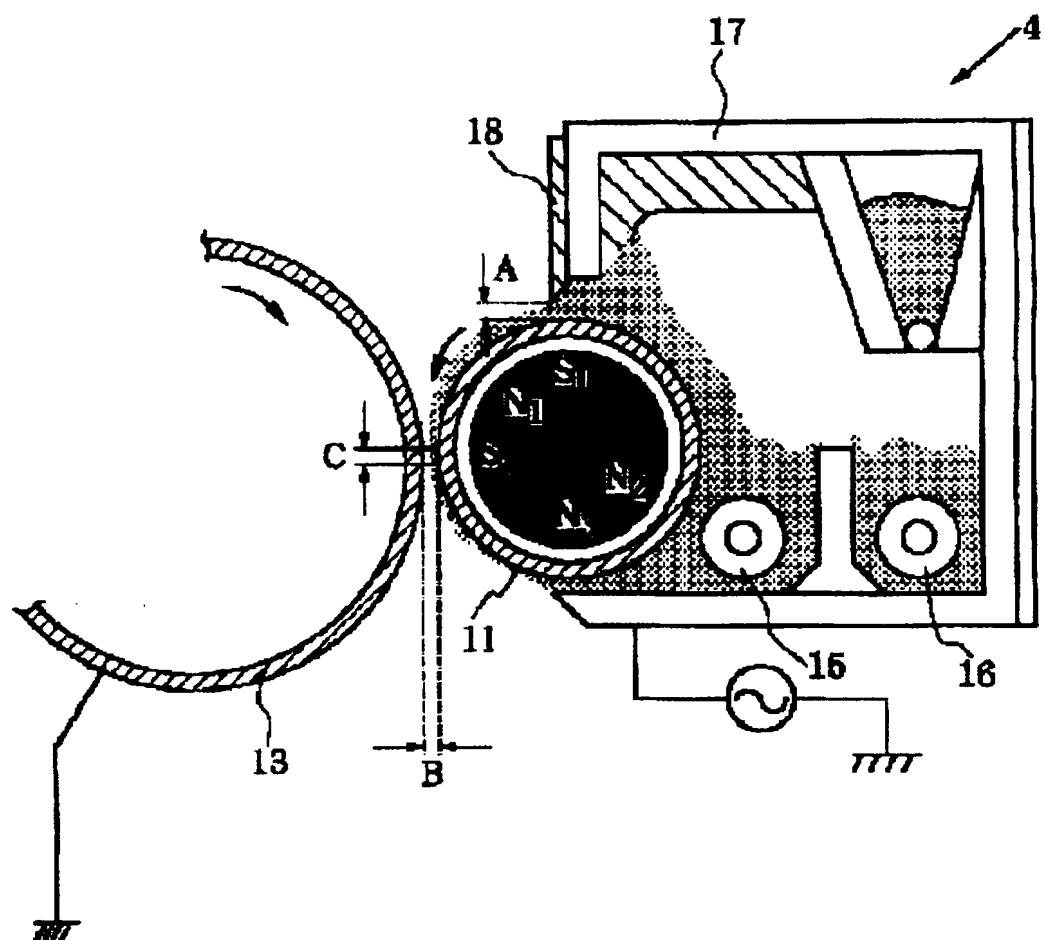
- 1、20 :感光体(静電潜像担持体)
- 2、27 :帶電ローラー
- 3 :露光
- 4、26 :現像装置(4-1、4-2、4-3、4-4)
- 5 :中間の転写体
- 6 :被転写材
- 7 :転写ローラー
- 13 :感光体ドラム
- 11、28 :現像剤担持体
- 30 :ステー
- 31 :加熱体
- 31a :ヒーター基板
- 31b :発熱体
- 31c :表面保護層
- 31d :検温素子
- 32 :定着フィルム
- 33 :加熱ローラー
- 34 :コイルばね
- 35 :フィルム端部規制フランジ
- 36 :給電コネクター
- 37 :絶縁部材
- 38 :入口ガイド
- 39 :出口ガイド(分離ガイド)
- 43 :スクリーン
- 45 :真空計
- 47 :吸引口
- 49 :電位計

【書類名】 図面

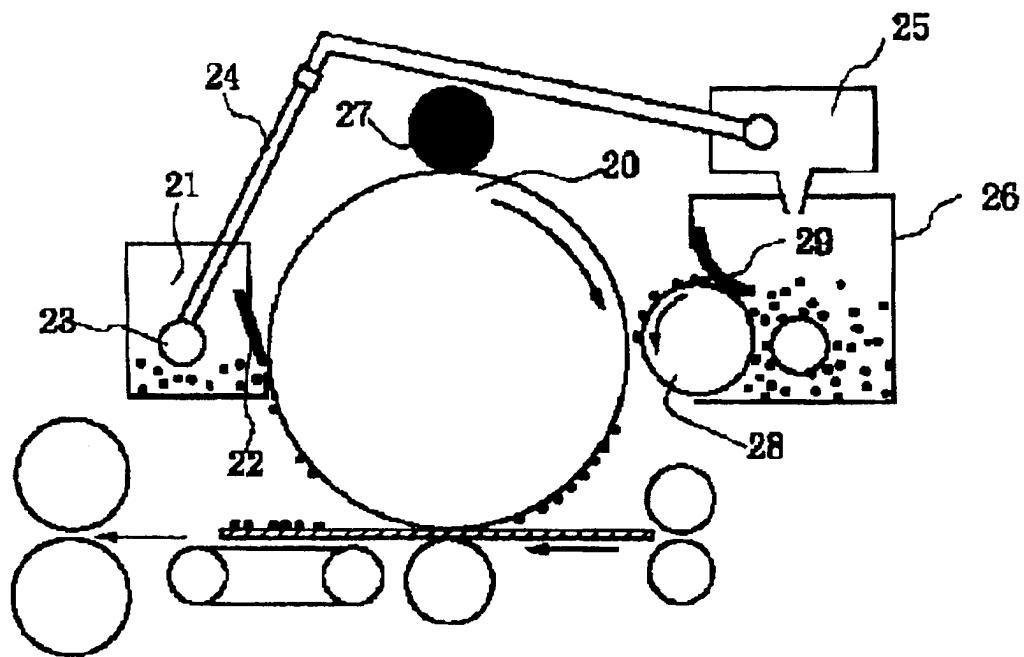
【図1】



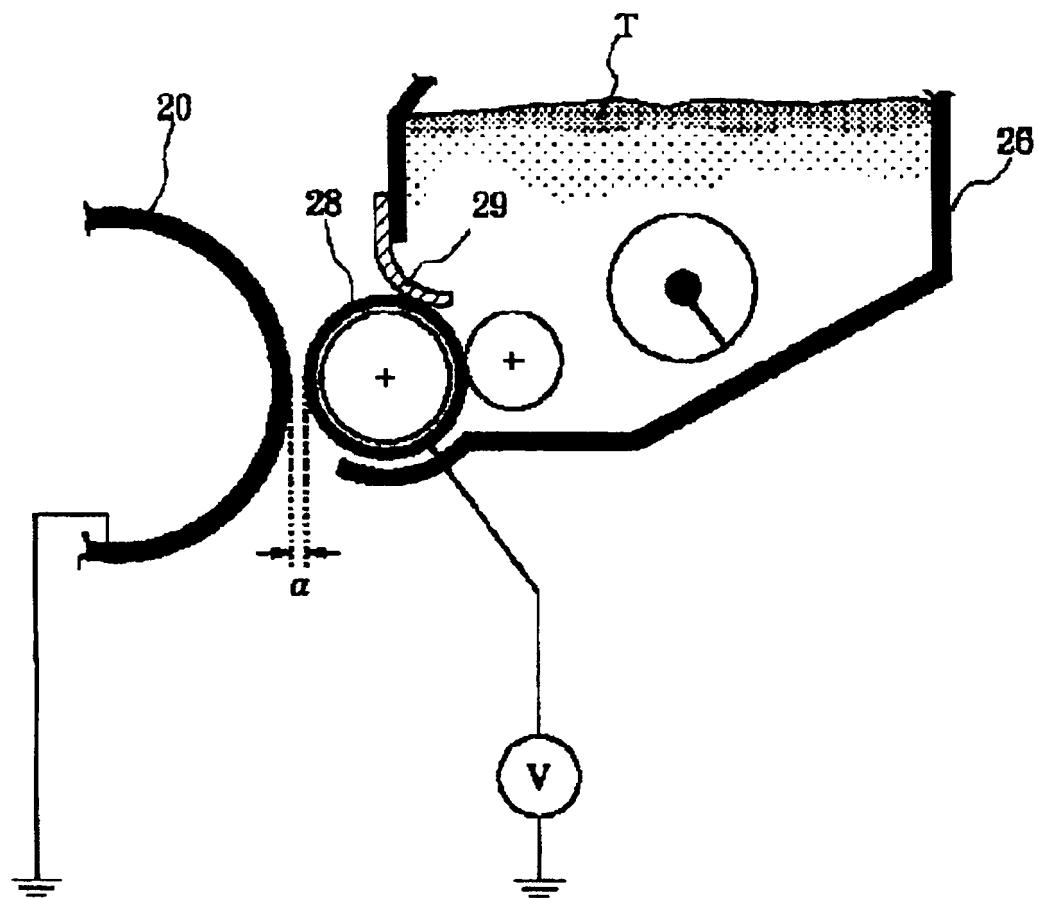
【図2】



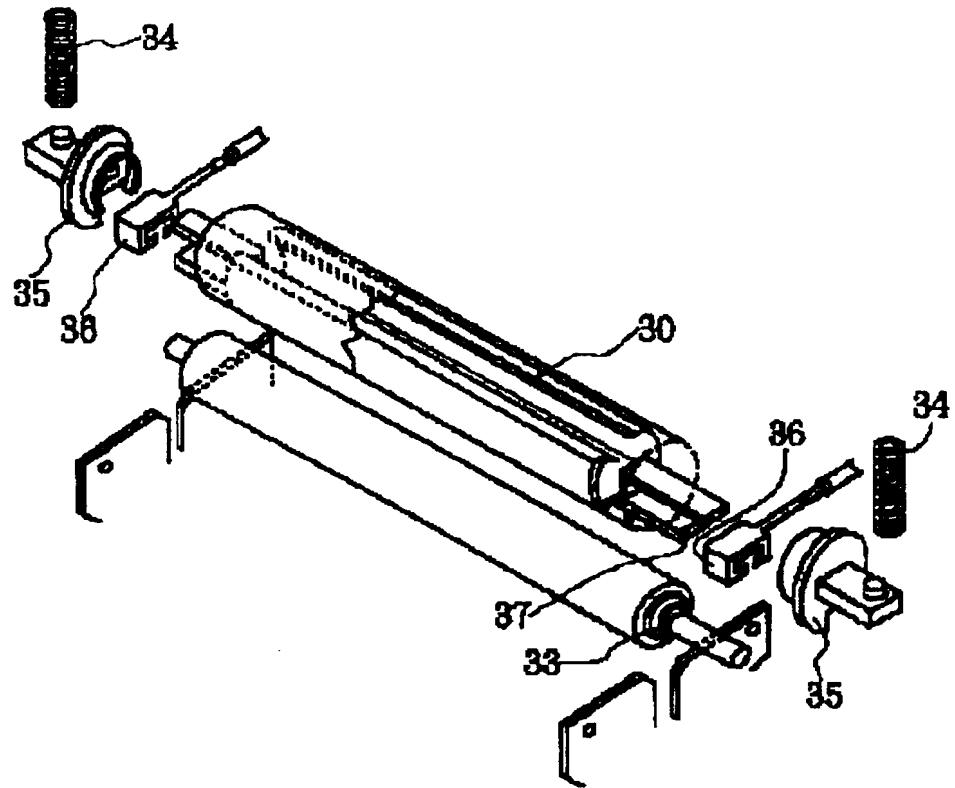
【図3】



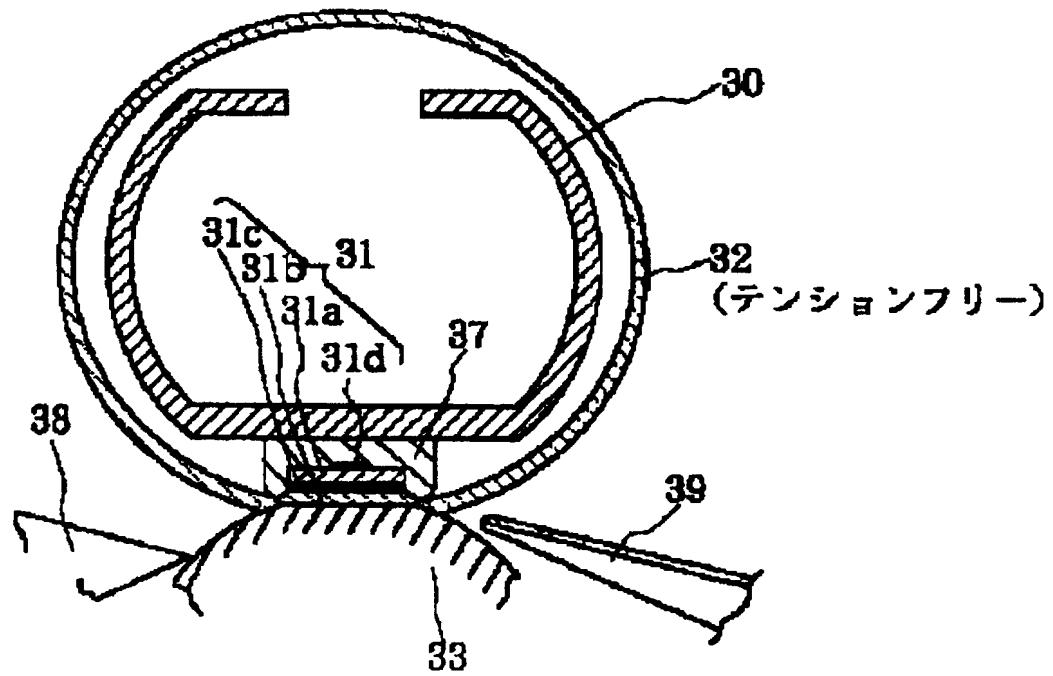
【図4】



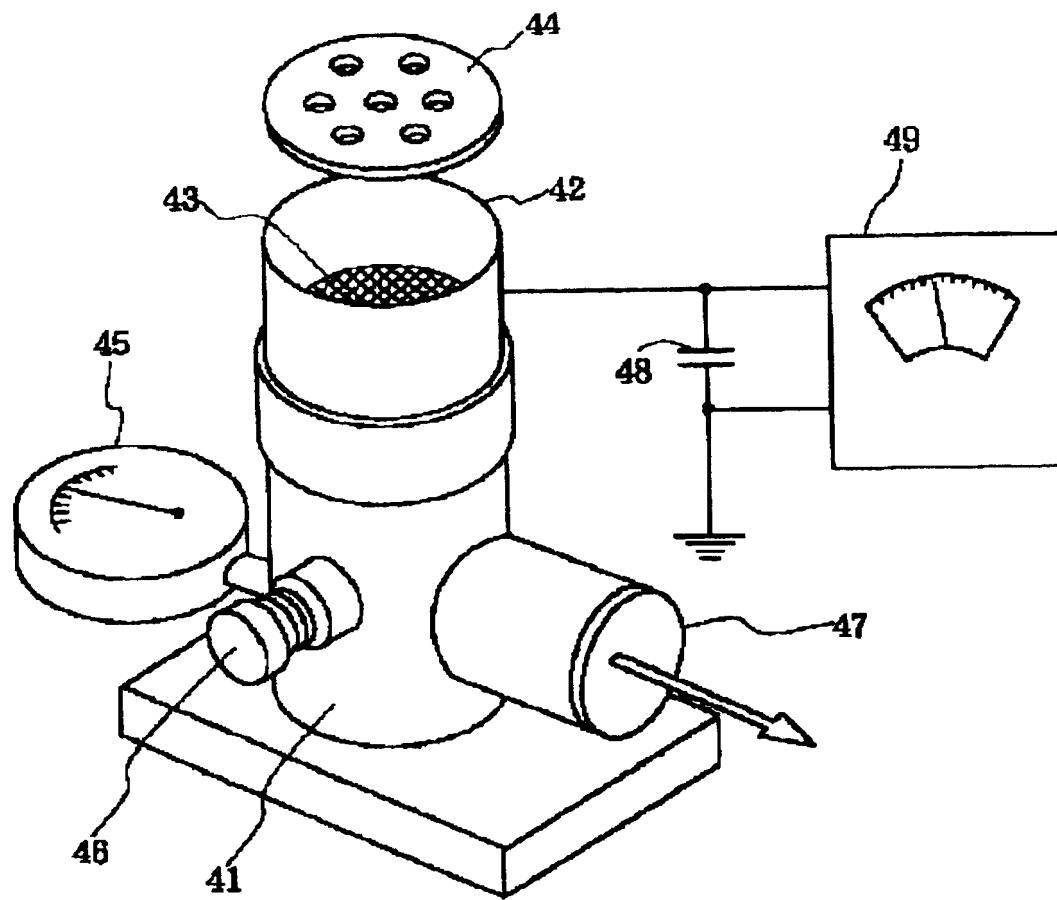
【図5】



【図6】



【図7】



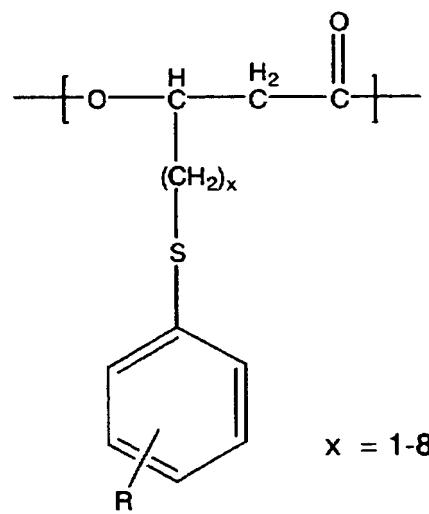
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境の保全等への寄与がより高く,かつ高性能(高帶電量、帶電の立ち上がりが早い,経時安定性に優れる、環境安定性が高い)で分散性の改良された,静電荷像現像トナーに用いられる該荷電制御剤を提供する。

【解決手段】 化学式(1)に示すユニットのうちの少なくとも1種類のユニットを有するPHAを含有してなる荷電制御剤,該荷電制御剤を含有してなるトナーバインダー,静電荷像現像トナー,さらには該静電荷像現像トナーを用いた画像形成方法ならびに画像形成装置。

【化1】



(但し, Rは「COOR' (R':H, Na, K, CH₃, C₂H₅), SO₂R'' (R'':OH, ONa, OK, ハロゲン原子, OCH₃, OC₂H₅)」から任意に選択される。
また、xは化学式中に示した範囲内で任意の整数値を一つ以上とり得る。)

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社